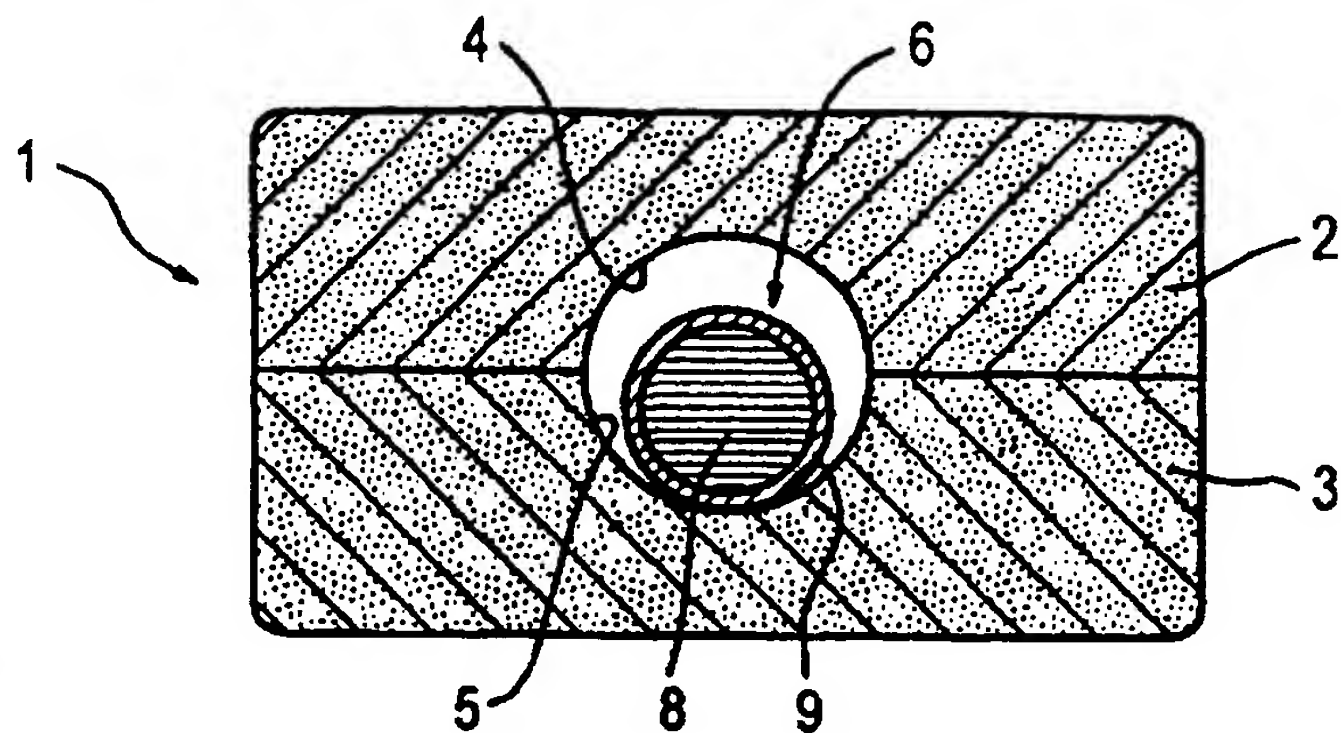


<p>2000-183109/16 A97 D25 (A12 A14 D16) BENC 1998.07.29 BENCKISER NV *WO 200006683-A1 1998.07.29 1998-1034179(+1998DE-1034179) (2000.02.10) C11D 17/00</p> <p>Detergent tablet for use in washing machine contains basic washing composition and particles with core becoming functional in rinse cycle and shell for triggered release (Ger)</p> <p>C2000-057521 N(AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW) R(AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ UG ZW)</p> <p>Addnl. Data: WAESCHENBACH G, WIEDEMANN R, CARBONELL E, CORDELLINA A, BOSCO M, FRANZOLIN G, CLOTET J, ZAMUNER D, ROBINSON P W 1999.07.23 1999WO-EP05264</p>	<p>A(4-D1, 4-D9, 12-W12A) D(11-D2)</p> <p>wash cycle, and (ii) particle(s) with core(s) containing substance(s) becoming functional during rinsing, enclosed in a shell.</p> <p>DETAILED DESCRIPTION</p> <p>The composition for use in a washing machine contains (i) a basic composition, which becomes functional during the main wash cycle, and (ii) particle(s) with core(s) containing substance(s) becoming functional during rinsing, completely enclosed in a shell, which increases in solubility with decreasing concentration of a specific ion (I) in the surrounding medium. The particle(s) is placed in or on the tablets so that the surface of the particle(s) is at most partly in direct contact with the surface of the basic composition and the concentration of (I) in the vicinity of the particle(s) is high enough to present the shell dissolving or separating until the tablet has dissolved completely.</p> <p>USE</p> <p>The product is used in a washing machine, to which it is added at a suitable point during the prewash or main wash procedure (all</p>
<p>NOVELTY</p> <p>A composition for use in a washing machine contains (i) a tablet of a basic composition, which becomes functional during the main</p>	<p>WO 200006683-A+</p>

<p>claimed).</p> <p>ADVANTAGE</p> <p>The composition combines the cleaning function with the functions of substance(s) added in the rinse cycle and prevents premature release of the additive(s). It gives much more constant results than separate dosing.</p> <p>DESCRIPTION OF DRAWING</p> <p>The drawing shows a cross-section through a tablet.</p> <p>Tablet 1 Two halves of the same or different composition 2, 3 Hemispherical cavity 4, 5 Particle 6 Core 8 Shell 9</p> <p>EXAMPLE</p> <p>Cores for particles for controlled release of acid during rinsing, to remove scale and neutralize alkaline residues, were made by molding tablets from a mixture of 1.05 g amidosulfonic acid and 0.45 g maleic acid at 890 kg/cm². The cores were coated with a polymer of methyl</p>	<p>methacrylate, 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl methacrylate and N-(2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-methacrylate (0.35:0.45:0.20 molar ratio; degree of polymerization 1500-1800) from a 10% solution in 0.055 N aqueous hydrochloric acid. A spray dried mixture contained 7.43 wt.% sodium carbonate, 17.70 wt.% sodium LAS, 17.70 wt.% zeolite, 7.0 wt.% polymer, 9.61 wt.% sodium sulfate, 7.00 wt.% sodium silicate, 4.0 wt.% soaps, 1.55 wt.% phosphonate, 1.01 wt.% carboxymethylcellulose and 4.7 wt.% water and other. A powder mixture consisted of 22.6 wt.% spray dried mixture, 20.0 wt.% sodium percarbonate, 19.58 wt.% sodium carbonate, 17.42 wt.% sodium tripolyphosphate, 6.0 wt.% microcrystalline cellulose, 6.0 wt.% alkyl sulfate, 1.50 wt.% polymer, 1.80 wt.% crosslinked polyvinylpyrrolidone, 1.78 wt.% enzymes, 1.00 wt.% tetraacetylenediamine, 0.18 wt.% polyethylene glycol and 2.14 wt.% water and other. To produce detergent tablets (40 g) with a cavity, the powder mixture was pressed to 2 half tablets. The cores were placed in the cavity in one half, then this was coated with adhesive and the other half was pressed in place.</p> <p>TECHNOLOGY FOCUS</p> <p>Organic Chemistry - Preferred composition: The basic composition</p>
	<p>WO 200006683-A+/1</p>

<p>2000-183109/16</p> <p>contains laundry detergent, water softener and/or washing enhancer composition(s). The core contains perfume, fabric softener, antistatic, an agent for restoring the moisture absorption of the washing, mild acid, bleach, disinfectant, an agent giving lasting protection against insects or mites both to the washing and the wearer, an agent enhancing the removal of greasy soil, a crease-proofing agent, optical brightener, ironing aid, dye transfer inhibitor and/or enzyme. At least part of the core may consist of an encapsulated liquid or a solid. Preferred conditions: The (I) concentration in the region of the particle(s) is high enough to prevent the shell dissolving or separating before the start of the rinse cycle. Preferred product: The tablet has at least one cavity containing the particle(s), especially one spherical cavity containing one spherical particle with outside diameter less than the inside diameter of the cavity. The particles are arranged loosely or fixed, preferably with an adhesive and especially in the middle of the cavity. Alternatively, the cavity is a (round) depression in one surface of the tablets containing particle(s), especially a single particle, not protruding above the surface of the tablet. The cavity or depression is parallel to a round opening at the surface, through which the particle(s) cannot escape.</p>	<p>Polymers - Preferred composition: The shell contains at least one compound (II) that is insoluble or hardly soluble at the (I) concentration at the end of the wash cycle and soluble enough to dissolve or separate from the core at the (I) concentration in the rinse cycle. The solubility of compound (II) increases with decreasing hydroxyl ion concentration and hence decreasing pH of the surrounding medium. In particular, it is insoluble or only slightly soluble above pH 10 and soluble enough to dissolve or separate during the rinse cycle below pH 9. Compound (II) preferably is a polymer, especially a pH-sensitive polymer with at least one repeating unit with basic function(s) that is not part of the main polymer chain. These units are derived from vinyl alcohol derivatives, acrylates or alkylacrylates with a basic function or a carbohydrate functional with the basic function, a pH-sensitive polymer derived from chitosan or k-carrageenan.</p> <p>The basic function is:</p> <p>(a) an amine, especially a secondary or tertiary amine, more especially derived from an unsaturated amine of formula (III): $R_1-CH=C(R_1)-G-(CH(R_1))_x-NR_2R_2$ (III)</p>
	<p>WO 200006683-A+/2</p>

G = a group of the formula -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH-, -OCOO- or especially -COO-;
 R_1, R_3 = 1-3 carbon (C) alkyl or especially hydrogen (H);
 R_2 = H or 1-3 C alkyl;
 R_4 = H or 1-5 C alkyl;
 x = 1-6;
 (b) an imine; or
 (c) a basic aromatic group containing nitrogen (N), especially a pyridine or imidazole group.



(52pp0016DwgNo.1/5)

WO 200006683-A/3

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06683 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)
--	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05264

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1999 (23.07.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 34 179.2 29. Juli 1998 (29.07.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
BENCKISER N.V. [NL/NL]; WTC AA Schiphol
Boulevard 229, NL-1118 BH Schiphol Airport (NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WÄSCHENBACH,
Guido [DE/DE]; Blütenweg 41, D-69198 Schriesheim
(DE). WIEDEMANN, Ralf [DE/DE]; Westendstrasse
16, D-67059 Ludwigshafen (DE). CARBONELL, Enric
[ES/ES]; Calle Pau Alcover, 39, E-08017 Barcelona
(ES). CORDELLINA, Antonio [IT/IT]; Via del Santuario,
I-Abano (IT). BOSCO, Manuela [IT/IT]; Via A. Volta,
9, I-31040 Castagnole di Paese (IT). FRANZOLIN,
Giorgio [IT/IT]; Via Tommaseo, 45, I-30030 Scaltenigo
(IT). CLOTET, Joan [ES/ES]; Calle Llull, 88, 3-2a,
E-08005 Barcelona (ES). ZAMUNER, Dora [IT/IT]; Via
Resistenza, 21, I-31040 Chiarano (IT). ROBINSON, Paul,
W. [GB/DE]; Hauptstrasse 27, D-68526 Ladenburg (DE).

(74) Anwalt: WINKLER, Andreas; Boehmert & Boehmert, Hoiler-
allee 32, D-28209 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD,
SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

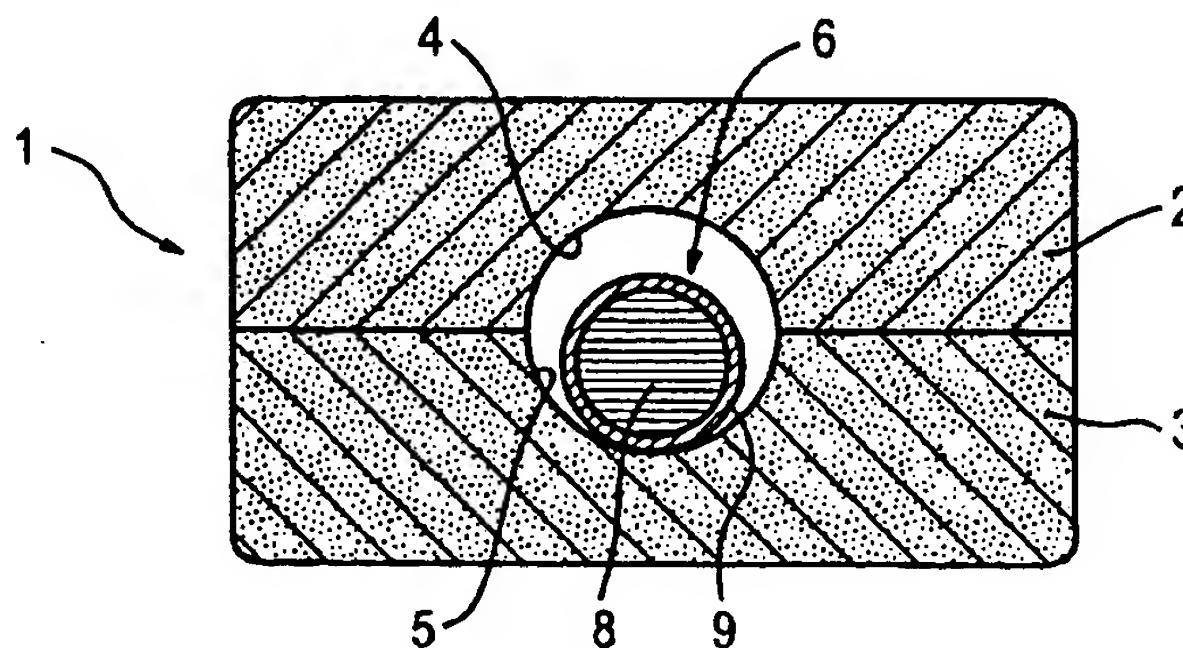
*Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*

(54) Title: COMPOSITION FOR USE IN A WASHING MACHINE

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUR VERWENDUNG IN EINER WASCHMASCHINE

(57) Abstract

A composition for use in a washing machine, characterized by a basic composition in the form of a tablet acting essentially during the main wash cycle of the washing machine and by at least one particle that is made up of at least one nucleus comprising at least one substance that acts mainly during the rinsing processes of the washing machine in addition to a coat that fully surrounds the nucleus or nuclei and comprises at least one compound whose solubility increases when the concentration of a specific ion in the ambient medium is reduced. At least one particle is arranged in or on the tablet, whereby the surface of the particle or particles comes into direct contact with the surface of the basic composition surrounding said particle or particles until the tablet dissolves to a quasi-total extent, whereby the envelope is prevented from dissolving or the envelope is prevented from detaching itself from the nucleus (or nuclei) in a substantial manner. The invention also relates to a method for carrying out a wash cycle in a washing machine using the inventive composition.



(57) Zusammenfassung

Zusammensetzung zur Verwendung in einer Waschmaschine, gekennzeichnet durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptwaschgang der Waschmaschine entfaltet, in Form einer Tablette; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen in den Spülgängen der Waschmaschine entfaltet, und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt; wobei das mindestens eine Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern, sowie Verfahren zur Durchführung eines Waschzyklus in einer Waschmaschine unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Zusammensetzung zur Verwendung in einer Waschmaschine

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Waschmaschine sowie ein Verfahren zu deren Verwendung.

Obgleich moderne Waschmaschinen in den meisten Fällen eine Vielzahl von unterschiedlichen Waschprogrammen besitzen, die sich in Dauer und Temperatur der einzelnen Wasch- und Spülgänge unterscheiden, bestehen alle Waschprogramme im wesentlichen aus den folgenden Grundschritten: Vorwaschgang; Hauptwaschgang; mehrere Spülgänge; und Schleudergang. Während das eigentliche Waschmittel, das die Reinigungswirkung entfalten soll, zu Beginn des Hauptwaschganges (oder ggf. zu Beginn des Vorwaschganges) zugesetzt wird, können in den Spülgängen spezielle Mittel mit unterschiedlichen Funktionen zum Einsatz kommen. Diese speziellen Mittel für die Spülgänge sollten hauptsächlich weitere Vorteile für die Wäschebehandlung mit sich bringen. Eine nicht-abschließende Liste solcher Mittel umfaßt, ohne Beschränkung hierauf: Duftstoffe (angenehmer Geruch der Wäsche), Weichspüler (Weichheit der Wäsche), antistatische Mittel (Verringerung oder Verhinderung des Aufbaus von statischer Elektrizität in der Wäsche), Mittel zur Wiederherstellung der Fähigkeit der Wäsche zur Feuchtigkeitsaufnahme, milde Säuren (Abbau von Inkrustierungen oder Neutralisierung von Alkalität), Bleichmittel, entweder auf Sauerstoff- oder Chlorbasis (Verbesserung der Reinigungswirkung), Desinfektionsmittel, Mittel zum anhaltenden Schutz sowohl der Wäsche als auch der die Wäsche tragenden Person vor Insekten oder Milben, Mittel zur verbesserten Entfernung von Fettverschmutzungen, Mittel zum Ausrüsten mit Knitterschutz, optische Aufheller, Bügelhilfsmittel (zur Erleichterung des Bügelns der Wäsche), Mittel zur Hemmung der Farbstoffübertragung, Enzyme, wie Cellulasen, Lipasen, etc., für spezielle Einsatzzwecke.

Die beschriebenen unterschiedlichen Funktionalitäten werden bisher (wenn überhaupt) durch Zudosierung unterschiedlicher Produkte, teilweise über getrennte Dosiereinrichtungen, und Zudosierung zu verschiedenen Zeitpunkten erreicht.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die Reinigerfunktion und die Funktion(en) der in den Spülgängen zuzusetzenden Substanz(en), bei möglichst gleichbleibender Leistung gegenüber

den Ergebnissen, die mit einer separaten Dosierung erzielt werden kann, in einem Produkt zu vereinigen bzw. die Zudosierung weiterer Substanzen in den Spülgängen zu ermöglichen.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 20 65 153 und 20 07 4 13 sind Detergentformlinge zum Einsatz als Waschmittel bekannt, bei denen unter anderem vorgesehen ist, zwei Komponenten mit unterschiedlicher Funktionalität zu kombinieren. Dabei ist ein Aufbau aus einer Umhüllungsschale, die beispielsweise aus zwei Schalenhälften zusammengesetzt ist, die aus einem Reinigungsmittel bestehen, und einem von den Schalen umschlossenen Hohlraum, der Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Weißmacher etc. enthält, vorgesehen.

Die britische Patentschrift 1 390 503 offenbart ein Flüssigwaschmittel, das Kapseln enthält, die in der Zusammensetzung unlöslich sind, aber ihren Inhalt freisetzen, wenn die Zusammensetzung mit Wasser verdünnt wird. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß die Kapseln mit einer Substanz überzogen sind, die eine schlechte Löslichkeit in Wasserlösungen mit hoher Ionenstärke aufweisen, aber löslich wird, wenn die Ionenstärke durch Verdünnung herabgesetzt wird. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Technik angewendet werden kann, um Materialien in das flüssige Reinigungsmittel miteinzubeziehen, die im flüssigen Reinigungsmittel selbst instabil sind, oder eine Instabilität erzeugen würden, wenn man sie direkt zusetzte. Es wird auch vorgeschlagen, die Technik zu verwenden, um die Freisetzung einer spezifischen Substanz zu verzögern. Die Verwendung in Waschmitteln ist angesprochen. Das eingekapselte Material wird innerhalb von 2 Minuten nach Verdünnen des Reinigungsmittels mit Wasser, d.h. bereits im Hauptwaschgang, freigesetzt.

In U.S.-Patent 4,082,678 ist ein Gewebekonditionierungsprodukt beschrieben, das einen geschlossenen Behälter umfaßt, der ein freisetzbare Agens enthält, das dazu dient, einen in dem Behälter angeordneten Innenbehälter, der normalerweise wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist, in Wasser unlöslich oder nicht-dispergierbar zu machen, wobei der Innenbehälter ein Gewebekonditionierungsmittel enthält. Der Innenbehälter besteht aus einer Substanz, deren Löslichkeit in Wasser stark von der Ionenstärke oder von dem pH-Wert des Mediums abhängig ist, und das Mittel, das dazu dient, den Innenbehälter unlöslich zu machen, ist ein Mittel zur Steuerung des pH-Wertes oder der Ionenstärke.

Die japanische Patentanmeldung KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von pH-empfindlichen Mikrokapseln zur Verwendung in Waschmitteln. Die pH-empfindliche Beschichtung ist ein Copolymer aus den folgenden Monomeren:

A) wenigstens ein basisches Monomer der Formel I:



in der R Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, R^1 und R^2 jeweils eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen sind und x eine ganze Zahl von 1-4 ist;

B) wenigstens ein Monomer, das in Wasser unlöslich oder schlecht löslich ist, und

C) wenigstens ein wasserlösliches Monomer.

Es wird angegeben, daß die beschriebenen Polymere bei einem pH-Wert von 9,5 oder mehr unlöslich sind und bei einem pH-Wert von 8,5 oder weniger löslich werden. Es werden unterschiedliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die mit Erfolg und Nutzen durch die beschriebenen Polymere beschichtet werden können. Ziel der dort beschriebenen Erfindung ist es, Substanzen, die ihre Funktion erst im Spülgang entfalten sollen, bis zu dessen Beginn zu schützen und dann möglichst unverzüglich freizusetzen.

Ein Nachteil der in diesen japanischen Patentanmeldungen beschriebenen Lösung ist, daß die umhüllten Partikel zu Beginn des Waschzyklus in direktem Kontakt mit nicht-alkalischem Waschwasser stehen, was eine Anlösung der Schutzumhüllung zur Folge haben kann.

Aus dem japanischen Patent KOKAI 50-77406 ist ein Waschhilfsmittel bekannt, das von einer wasserlöslichen Umhüllung umgeben ist, die durch Vermischen von Polyvinylacetal-dialkylaminoacetat und wenigstens einer organischen Säure, die bei Raumtemperatur fest ist, erhalten wird. Diese Schutzumhüllung soll das Waschhilfsmittel während des Hauptwaschganges schützen und während der Spülgänge freisetzen. Die beschriebene Ver-

bindung reagiert auf die Änderung des pH-Wertes zwischen dem Hauptwaschgang und den Spülgängen. Die entsprechend umhüllten Partikel werden mit üblichem pulverförmigen Waschmittel vermischt. Auch hier besteht der Nachteil der möglichen Anlösung der Schutzhülle zu Beginn des Waschzyklus.

Aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 284 191 A2 und 0 284 334 A2 ist ein wasserlöslicher Polymerfilm zur Freisetzung von Waschzusatzstoffen im Spülgang von Waschmaschinen bekannt, der während des normalen Waschganges über einen Bereich von typischen Temperaturen intakt bleibt und sich im Spülgang schnell auflöst. In den Anmeldungen wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung von pH-empfindlichen Überzügen zwar gut bekannt sei, diese Filme aber normalerweise auch temperaturempfindlich seien, so daß sie während unterschiedlicher Temperaturen im Waschgang nicht zuverlässig stabil seien. Als Lösung wird vorgeschlagen, ein pH-abhängiges Material (das unerwünschterweise auch ein positives temperaturabhängiges Auflösungsverhalten zeigt) mit einem Material zu kombinieren, das ein negatives temperaturabhängiges Lösungsverhalten zeigt. Diese Kombination soll garantieren, daß sich die Überzüge bei den hohen Temperaturen zu Beginn des Waschganges (insbesondere den sehr hohen Temperaturen, die bei amerikanischen Maschinen auftreten) nicht lösen werden.

Die europäische Patentanmeldung EP 0 481 547 A1 offenbart mehrschichtige Geschirrspülmitteltabletten mit einem Kern, einer den Kern umgebenden Trennschicht und einer Außenschicht zur sequentiellen Freisetzung der Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Schichten. Mit dieser Tablette sollen grundsätzlich zwei Aufgabenstellungen gelöst werden, nämlich 1) unverträgliche Materialien können in einer einzigen Tablette zusammen formuliert werden und zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt werden, um gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden; und 2) Zusammensetzungen, die ihre Funktionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten entfalten sollen, können in einer einzigen Tablette formuliert werden.

Einer der Nachteile des oben beschriebenen Standes der Technik besteht darin, daß als einziges Herstellungsverfahren das aufeinanderfolgende Verpressen der einzelnen Schritte beschrieben wird. Dadurch besteht die Gefahr, daß der Kern und/oder die Umhüllung des Kernes verformt werden, was zum einen zu einer Schädigung (und damit Verminderung der Schutzwirkung) der Umhüllung des Kernes führen kann, zum anderen (je nach Zusammenset-

zung des Kernes) zu einem „Ausbluten“ des Kernes in das Material der Umhüllung und der Basiszusammensetzung hinein. Darüber hinaus kann der innige vollflächige Kontakt zwischen den einzelnen Schichten dazu führen, daß in den Grenzschichten Reaktionen auftreten, die unerwünscht sind, insbesondere zwischen der Umhüllung und der Basiszusammensetzung.

Der zweite wesentliche Nachteil des Standes der Technik besteht darin, daß für die Initiation der Auflösung der Umhüllungsschicht die Temperatur als auslösender Faktor eingesetzt wird, d.h. für das Material der Umhüllung temperatursensitive Materialien eingesetzt werden. Da der Temperatur/Zeitverlauf in Waschmaschinen je nach gewähltem Programm sehr unterschiedlich sein kann, wäre es schwierig, wenn nicht unmöglich, ein Material für die Umhüllung auszuwählen, daß für alle möglichen Programme moderner Waschmaschinen einsetzbar ist. EP 0 481 547 A1 räumt selber ein (Seite 7, Zeilen 37-43), daß die Auswahl des Materials der Umhüllungsschicht geräte- und programmspezifische Besonderheiten berücksichtigen muß. Die praktische Einsetzbarkeit der beschriebenen Produkte ist daher deutlich eingeschränkt. Eine Verwendung für Waschmaschinen ist in der Entgegenhaltung nicht erwähnt.

Die PCT-Anmeldung WO 95/29982 offenbart ein Geschirrspülmittel mit verzögerter Freisetzung eines Klarspülers in Form eines nicht-ionischen Tensides, wobei dieses nicht-ionische Tensid zusammen mit einem anorganischen Buildersalz ein Kernpartikel bildet, das mit einer wachsartigen Umhüllung versehen ist, um die verzögerte Freisetzung sicherzustellen. Diese Umhüllung ist eine Substanz, die bei den Arbeitstemperaturen, die im Reinigungsgang anzutreffen sind, nicht schmilzt, aber bei alkalischen pHs so allmählich chemisch desintegriert wird, daß noch eine wirksame Menge des Klarspülers am Ende des Hauptreinigungsganges übrigbleibt und in den Spülgang übertragen wird. Eine Verwendung für Waschmaschinen ist in der Entgegenhaltung nicht erwähnt.

Nachteilig an der in dieser Entgegenhaltung dargestellten Lösung ist, daß die Umhüllung durch chemische Verseifung bei alkalischen pHs löslich gemacht wird, so daß der Zeitpunkt, an dem die Klarspülersubstanz aus dem Kern freigesetzt wird, eine Funktion sowohl der Temperatur als auch der Länge des Hauptreinigungsganges ist. Die Patentanmeldung enthält keine Lehre, wie ein Produkt zu formulieren ist, mit dem der Klarspüler in allen Waschprogrammen

jedes Gerätetyps im Spülgang freigesetzt wird. Schließlich ist das Produkt eine Mischung aus granulärem Reinigungsmittel und granulären Klarspülerpartikeln.

Der vorliegenden Erfindung liegt angesichts des Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, eine gattungsgemäße Zusammensetzung zu schaffen, die für die meisten Waschprogramme verschiedener Gerätetypen von Waschmaschinen einsetzbar ist und in jedem dieser Fälle die Substanz(en), die ihre Wirkung im wesentlichen erst in den Spülgängen entfalten soll(en), auch erst in diesen freisetzt. Dabei ist angestrebt, dies ohne weitgehende Beschränkung der Auswahl für das eingesetzte Waschmittel, die eingesetzte(n) Substanz(en) für die Spülgänge und andere Inhaltsstoffe der Zusammensetzung zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer gattungsgemäßen Zusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptwaschgang der Waschmaschine entfaltet, in Form einer Tablette; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen in den Spülgängen der Waschmaschine entfaltet, und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt; wobei das mindestens eine Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung umgebenen Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen, das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.

Dabei kann (können) in einer Alternative das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes lose angeordnet oder, in einer anderen Alternative, fixiert sein. Im Falle der Fixierung im Inneren des Hohlraumes erfolgt diese bevorzugt durch einen Kleber.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Hohlraum im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette angeordnet.

Die Erfindung sieht weiterhin vor, daß die Tablette einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum aufweist, in dem vorzugsweise ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kann vorgesehen sein, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung umgeben ist.

Dabei ist der Hohlraum bevorzugt eine Vertiefung in einer der Oberflächen der Tablette, in der das (die) Teilchen zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).

Dabei ist (sind) das (die) Teilchen bevorzugt so in dem Hohlraum oder in der Vertiefung aufgenommen, daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) der Tablette hervorsteht (hervorstehen).

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der Hohlraum oder die Vertiefung parallel zu einer der Oberflächen, zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß der Hohlraum oder die Vertiefung sich zu der (den) Oberfläche(n) nur so weit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung hindurchtreten kann (können).

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung lose angeordnet ist (sind).

Es kann aber auch vorgesehen sein, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung fixiert ist (sind), wobei diese Fixierung bevorzugt mit einem Kleber erfolgen kann.

Die Erfindung sieht bevorzugt vor, daß die Basiszusammensetzung wenigstens eine Zusammensetzung umfaßt, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Waschmittelzusammensetzung, einer Wasserenthärterzusammensetzung und einer Waschverstärkerzusammensetzung besteht.

Die Erfindung sieht bevorzugt vor, daß die Umhüllung wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration des spezifischen Ions am Ende des Hauptwaschganges der Waschmaschine nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration des spezifischen Ions in den Spülgängen eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie in den Spülgängen so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium der Spülgänge ermöglicht wird.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH⁻-Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

Die Erfindung schlägt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform vor, daß die Verbindung bei einem pH-Wert oberhalb von 10 keine oder nur geringe Löslichkeit zeigt und bei einem pH-Wert unterhalb von 9 eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie in den Spülgängen so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium der Spülgänge ermöglicht wird.

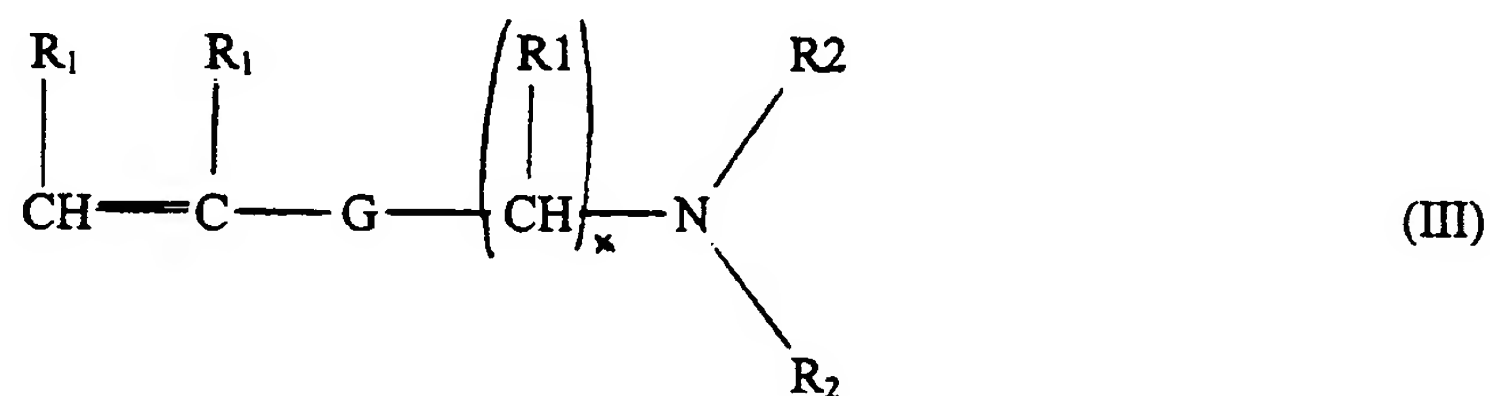
Bevorzugt umfaßt diese Verbindung ein Polymer, besonders bevorzugt ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist das Polymer ein Kohlehydrat, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

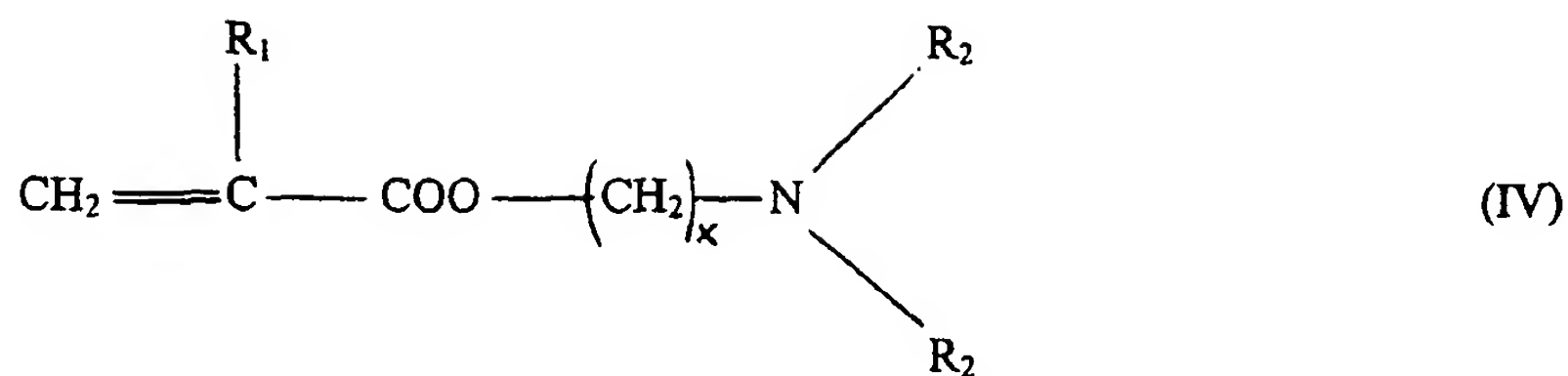
Die obengenannte basische Funktion ist vorzugsweise ein Amin, besonders bevorzugt ein sekundäres oder tertiäres Amin.

In einer Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV:



wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die basische Funktion ein Imin oder eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist, bevorzugt eine Pyridin-Gruppe oder eine Imidazolgruppe.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.

Schließlich schlägt die Erfindung vor, daß die Verbindung κ -Carrageenan umfaßt.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der (die) Kern(e) mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Duftstoffen, Weichspülern, antistatischen Mitteln, Mitteln zur Wiederherstellung der Fähigkeit der Wäsche zur Feuchtigkeitsaufnahme, milden Säuren, Bleichmitteln, Desinfektionsmitteln, Mitteln zum anhaltenden Schutz sowohl der Wäsche als auch der die Wäsche tragenden Person vor Insekten oder Milben, Mitteln zur verbesserten Entfernung von Fettverschmutzungen, Mitteln zum Ausrüsten mit Knitterschutz, optischen Aufhellern, Bügelhilfsmitteln, Mitteln zur Hemmung der Farbstoffübertragung und Enzymen besteht.

In einer Alternative kann der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegen.

In einer anderen Ausführungsform liegt der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in einer festen Form vor.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Durchführung eines Waschzyklus in einer Waschmaschine, bei dem die erfindungsgemäße Zusammensetzung zu einem geeigneten Zeitpunkt während des Vorwaschganges oder Hauptwaschganges zum in der Waschmaschine befindlichen Medium zugegeben wird.

In einer besonderen Ausführungsform dieses Verfahrens ist vorgesehen, daß, für den Fall, daß die Basiszusammensetzung in Form der Tablette nicht in der Lage ist, nach ihrer Auflösung im Medium bis zum Ende des Hauptwaschganges eine Konzentration des spezifischen Ions im Medium zur Verfügung zu stellen, die ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung und eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern, diese ausreichende Konzentration des spezifischen Ions durch die Zugabe einer weiteren Zusammensetzung, wie beispielsweise eine Waschmittelzusammensetzung, zum Medium des Hauptwaschganges zu einem geeigneten Zeitpunkt bereitgestellt wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie hervorragende Ergebnisse sowohl im Hauptwaschgang als auch in den Spülgängen einer Waschmaschine liefert. Die Tablette, wird während des Hauptwaschganges gelöst und kann ihre entsprechende beabsichtigte Wirkung entfalten (Reinigung, Wasserenthärtung, Waschverstärkung, etc.). Das in oder an der Tablette angeordnete Teilchen enthält als Kernmaterial diejenige Substanz bzw. diejenigen Substanzen, die ihre hauptsächliche Funktion in den Spülgängen der Waschmaschine entfalten sollen. Diese Substanz(en) ist (sind) durch eine Umhüllung geschützt, die bei der Ionenkonzentration, z.B. dem pH-Wert, und der Temperatur des Hauptwaschganges stabil ist und sich nicht oder nur unwesentlich auf- oder ablöst.

Nach dem Hauptwaschgang und dem Abpumpen der Waschlauge tritt in den Spülgängen durch wiederholten Eintritt von frischem Wasser ein Verdünnungseffekt auf, so daß die Ionenkonzentration bzw. der pH-Wert signifikant absinkt. Selbstverständlich hängt der tatsächliche Verlauf des Ionenkonzentrations- bzw. pH-Profiles im Waschzyklus einer Waschmaschine in starkem Maße von der Zusammensetzung des verwendeten Waschmittels ab. Die folgende

in starkem Maße von der Zusammensetzung des verwendeten Waschmittels ab. Die folgende Tabelle 1 zeigt beispielhaft ein pH-Profil, das gemessen wurde bei einer Waschmaschine CANDY Activa 80 Plus, bei einem 60°C-Waschprogramm mit 3 kg normal verschmutztem Gewebe und 3 üblichen 40 g-Waschmitteltabletten, wie sie weiter unten (Beispiel 4) detaillierter beschrieben sind.

Tabelle 1

	Zeit (min.)	pH-Wert
Hauptwaschgang	10	10,35
	20	10,30
	30	10,28
	40	10,27
	50	10,27
	60	10,27
	70	10,27
	80	10,25
	90	10,25
1. Spülgang	103	9,93
2. Spülgang	109	9,50
3. Spülgang	119	8,90
4. Spülgang	128	8,50

Es ist deutlich, daß während des gesamten Hauptwaschganges ein relativ hoher pH-Wert von 10,25 bis 10,35 vorliegt, der bis zum vierten Spülgang auf einen Wert von 8,50 absinkt. Die Löslichkeit des Umhüllungsmaterials muß daher bei pH-Werten von bevorzugt unter 9 so stark herabgesetzt werden, daß dieses sich schnell auf- oder ablöst und das eigentlich wirksame Kernmaterial in das umgebende Medium, d.h. das Spülwasser, freisetzt.

Sofern nicht die Zudosierung durch spezielle Dosierhilfen vorgesehen ist, die die erfindungsgemäßen Teilchen zurückhalten können, sollten die erfindungsgemäßen Teilchen so groß gewählt werden, daß sie zumindest nicht in signifikantem Umfang während des Abpumpens nach dem Hauptwaschgang und den ersten Spülgängen aus der Waschmaschine ausgetragen werden.

Für die erfindungsgemäße Lösung ist es wesentlich, daß die Oberfläche des Teilchens höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses umgebenden Basiszusammensetzung der Tablette steht. Dies kann auf die in dieser Anmeldung konkret beschriebenen und dargestellten Arten erfolgen, aber auch auf jede andere Weise, mit der der angestrebte Zweck erreicht wird. Beispiele sind die lose Anordnung eines kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum sowie die Fixierung eines kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum in der Weise, daß kein oder nur ein teilweiser Kontakt zwischen dem Teilchen und der Basiszusammensetzung der Tablette besteht, etc..

Diese Konstellation bietet gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, daß beim Herstellungsverfahren, z.B. dem in aufeinanderfolgenden Schritten erfolgenden Verpressen der einzelnen Bestandteile, eine Verformung und möglicherweise daraus folgenden Schädigung des Kerns (der Kerne) und/oder der Umhüllung zuverlässig vermieden wird, durch die eine Verminderung der Schutzwirkung der Umhüllung des Kernes (der Kerne) eintreten könnte. Indem verhindert wird, daß auf das Teilchen in irgendeiner Phase des Herstellungsverfahrens Druck ausgeübt wird, kann auch zuverlässig verhindert werden, daß es bei einer bestimmten Zusammensetzung des Kerns (der Kerne) zu einem "Ausbluten" desselben in das Material der Umhüllung und der Außenschicht hinein kommt. Schließlich kann es bei bestimmten Zusammensetzungen der Umhüllung bzw. der Basiszusammensetzung vorteilhaft sein, einen innigen vollflächigen Kontakt zu vermeiden, da ansonsten in den Grenzschichten Reaktionen auftreten könnten, die unerwünscht sind.

Der Begriff „lokale Umgebung“, wie er im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Teilchen verwendet wird, soll die unmittelbare Umgebung um dieses Teilchen herum bezeichnen. Die Ionenkonzentration in dieser lokalen Umgebung des Teilchens ist der bestimmende Faktor für dessen Stabilität. Bei den erfindungsgemäßen Produkten wird die Ionenkonzentration in dieser lokalen Umgebung zumindest bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette durch von dieser in Lösung gehende Ionen bestimmt. Vorzugsweise ist der Ursprung des „spezifischen Ions“ daher - zumindest in der Anfangsphase des Hauptwaschganges - eine Verbindung aus der die Tablette bildenden Basiszusammensetzung bzw. wird von dieser im umgebenden Medium erzeugt. Im typischsten Fall handelt es sich

dabei bei den üblichen basischen Waschmitteln um OH^- -Ionen, deren Konzentration als pH-Wert ausgedrückt werden kann.

Sofern als Basiszusammensetzung nicht eine (z.B. basische) Waschmittelzusammensetzung verwendet wird, sondern z.B. eine Wasserenthärterzusammensetzung oder Waschverstärkerzusammensetzung, ist der Schutz der Umhüllung des Teilchens durch eine genügend hohe Ionenkonzentration der in der lokalen Umgebung des Teilchens eventuell nur solange gewährleistet, bis die Tablette vollständig aufgelöst ist, nämlich in den Fällen, daß die Basiszusammensetzung der Tablette nicht dazu in der Lage ist, eine genügend hohe Ionenkonzentration in der Waschlauge zur Verfügung zu stellen. In diesen Fällen wird die genügend hohe Ionenkonzentration in der Waschlauge und damit auch in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) durch die Auflösung des eigentlichen Waschmittels (oder eines weiteren speziellen Zusatzes) erreicht.

Die Erfindung wird nunmehr detaillierter anhand der folgenden Beispiele und Zeichnungen beschrieben. In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 2 eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 3 eine dritte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 4a und b eine vierte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt und in Draufsicht; und

Fig. 5 eine fünfte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt.

Fig. 1 bis Fig. 5 stellen mögliche Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dar.

Fig. 1 zeigt eine Tablette 1, die aus zwei Haltabletten 2 und 3 besteht, die unterschiedliche oder gleiche Zusammensetzung aufweisen können

In beiden Haltabletten ist etwa mittig eine in etwa halbkugelförmige Ausnehmung 4 bzw. 5 zu erkennen, die bei zusammengefügtter Tablette 1 zusammen einen in etwa kugelförmigen Hohlraum ergeben.

In diesem Hohlraum ist in der dargestellten Ausführungsform ein einziges Teilchen 6, bestehend aus dem Kern 8 und der pH- bzw. Ionenkonzentration-empfindlichen Umhüllung 9, aufgenommen, dessen Außendurchmesser geringfügig kleiner ist als der Innendurchmesser des

Hohlraumes in der Tablette. Sowohl in der dargestellten Ausführungsform, in der das Teilchen im Hohlraum lose aufgenommen ist, als auch in einer Ausführungsform, wo es durch einen im Zwischenraum angebrachten Kleber fixiert ist, ist sichergestellt, daß kein kontinuierlicher vollflächiger Kontakt zwischen dem Tablettenmaterial und der Umhüllung des Teilchens besteht. Dies ist ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung, um zum einen zu verhindern, daß die schützende Umhüllung um den Kern des Teilchens während des Herstellungsvorganges beschädigt wird, und zum anderen mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Tablettenmaterial und der erwähnten Umhüllung zu minimieren, beides mit dem Ziel, die Umhüllung zuverlässig bis zu den Spülgängen stabil zu erhalten.

Zur Fixierung des Teilchens im Hohlraum kommt selbstverständlich nicht nur ein herkömmlicher Kleber in Betracht, sondern auch andere Zusammensetzungen und Mittel, die den gleichen Zweck erfüllen, beispielsweise eine mechanische Fixierung, wie z.B. ausreichender Reibschluß zwischen Tablette und Teilchen an zumindest einigen Stellen oder eine Steckverbindung zwischen Tablette und Teilchen. Darüberhinaus sind auch weitere, vorzugsweise während des Hauptwaschganges aufschmelzende oder sich auflösende Verbindungen als Fixierungsmittel zwischen dem Teilchen und der Tablette möglich.

Selbstverständlich sind für die Gestaltung des Hohlraumes in der Tablette bzw. des darin aufgenommenen Teilchens verschiedenste weitere geometrische Formen möglich, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, etc.. Die Gestalt und Größe des Hohlraumes in der Tablette und diejenige des darin aufgenommenen Teilchens müssen dabei nicht miteinander korrespondieren. So kann beispielsweise in einem kugelförmigen Hohlraum ein zylinderförmiges Teilchen aufgenommen sein. Alle möglichen weiteren Kombinationsmöglichkeiten sind im Rahmen der

vorliegenden Erfindung denkbar. Weiterhin ist es möglich, den Hohlraum nicht nur mit einem Teilchen, sondern mit mehreren kleineren Teilchen zu füllen.

In Fig. 2 ist eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf der Grundlage einer üblichen 2-Schicht-Tablette 1 dargestellt. In diesem Fall besteht die obere Haltablette 3 aus zwei Teilen, die sowohl einen ausreichenden Hohlraum 5 zur Aufnahme des Teilchens 6 als auch eine Öffnung zur Seite 11 der Tablette hin zur Verfügung stellen. In diesem Fall ist das Teilchen 6 daher nicht vollständig von der Basiszusammensetzung der Tablette 1 umgeben, so daß es im Inneren der Tablette 1 von außen sichtbar ist. Auch in diesem Falle kann das Teilchen im Hohlraum 5 entweder lose aufgenommen sein (sofern durch entsprechende Auswahl der Größe des Teilchens 6 einerseits und der Größe der Öffnung des Hohlraums 5 zur Seite 11 der Tablette sichergestellt ist, daß das oder die Teilchen im Hohlraum nicht durch die Öffnung hindurchtreten kann bzw. können) oder im Inneren des Hohlraums 5 durch entsprechende Mittel, wie bspw. Kleber, fixiert sein.

Eine dritte mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 3. Grundlage ist erneut eine 2-Schicht-Tablette. In der oberen Schicht 2 wird mittels einer geeigneten Vorrichtung eine Vertiefung 4 ausgebildet. In diese Vertiefung 4 wird das Teilchen 6 eingebracht, das in diesem Falle, da die Vertiefung nach der Seite 11 der Tablette 1 hin soweit offen ist, daß ohne Fixierung ein Herausfallen des Teilchens aus der Vertiefung möglich wäre, etwa mit einem Kleber 10 oder einer fixierenden Zwischenschicht oder mechanisch (z.B. durch Reibschluß) in der Vertiefung fixiert ist. Selbstverständlich ist dieses Prinzip auch auf einschichtige Tabletten übertragbar.

Auch in diesem Falle sind verschiedenste geometrische Ausführungsformen möglich. So kann die Vertiefung beispielsweise parallel zur Seite 11 einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt aufweisen. Eine beliebige Vielzahl anderer Querschnitte ist allerdings ebenfalls denkbar, bspw. jedes beliebige Vieleck. Das in der Vertiefung 4 aufgenommene Teilchen 6 kann dabei ebenso wie bei der Ausführungsform nach Fig. 2 jede beliebige (und von der Form der Vertiefung 4 unabhängige) Form annehmen, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, Quader, etc..

Es kann auch daran gedacht werden, das Teilchen 6' in einem an beiden Seiten offenen Hohlraum in der Tablette zu fixieren, wie bspw. in einem durch einen aus einer Schicht 2' bestehenden Tablettenkörper 1' hindurchgehenden zylindrischen Loch 4', in dem ein entsprechendes zylinderförmiges Teilchen 6' fixiert wird (Fig. 4a und b).

Eine weitere mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 5. Diese ist im wesentlichen so aufgebaut wie die Ausführungsform gemäß Fig. 3. Im vorliegenden Fall enthält das Teilchen 6" allerdings nicht nur einen Kern (wie in Fig. 3), sondern eine Vielzahl von Kernen 8", die insgesamt in einer Umhüllung 9" eingebettet sind. Bei dieser Ausführungsform ist es beispielsweise auch möglich, Kerne unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Form (eingekapseltes Material oder feste Kerne) in ein Teilchen 6" einzuarbeiten.

Sowohl bei den dargestellten Ausführungsformen als auch bei weiteren denkbaren Alternativen ist es wesentlich, daß für das die in den Spülgängen freizusetzende(n) Substanz(en) enthaltende Teilchen zumindest in der ersten Phase des Hauptwaschganges eine lokale Umgebung mit ausreichender Ionenkonzentration bzw. pH-Wert, die (der) als "Trigger" für die Auflösung der Umhüllung dient, vorliegt, d.h. in einer Phase, in der die Waschmittelzusammensetzung noch nicht hinreichend gelöst ist, d.h. der pH-Wert noch relativ niedrig liegt, d.h. kurzzeitig in einem Bereich, in dem eine erhöhte Löslichkeit der Umhüllung gegeben wäre. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß die Umhüllung bis zu den Spülgängen eine ausreichende Stabilität aufweist.

Beispiel 1

Herstellung des Kerns

a. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung von Säure im Spülgang

Die Freisetzung einer Säure in den Spülgängen einer Waschmaschine soll sowohl der Entfernung von Inkrustierungen als auch der Neutralisierung von alkalischen Rückständen dienen. Vorteilhafterweise werden für diesen Zweck schwache Säuren eingesetzt, wie bspw. Amidosulfonsäure und/oder Maleinsäure. Üblicherweise handelt es sich bei diesen Materialien um

Feststoffe, die unmittelbar mit der vorgesehenen Umhüllung versehen werden können, wobei das Beschichtungsverfahren ggf. auf die entsprechende(n) Substanz(en) abgestellt werden muß.

Das Herstellungsverfahren stellt sich wie folgt dar:

Eine Mischung aus 1,05 g Amidosulfonsäure und 0,45 g Maleinsäure werden in einer Rotationspresse unter einem Druck von 890 kg/cm^2 zu einer Tablette ausgeformt.

b. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Duftstoffes im Spülgang

Unter Berücksichtigung ähnlicher Erwägungen wie in Beispiel 1a wird ein entsprechender Kern wie folgt hergestellt:

0,1975 g Duftstoff werden auf 0,0525 g feinverteilte Kieselsäure absorbiert, um ein freifließendes körniges Material zu ergeben. Die resultierenden 0,25 g werden mit 0,6 g mikrokristalliner Cellulose und 0,15 g quervernetztes Polyvinylpyrrolidon vermischt. Die Mischung wird in einer Rundpresse mit einem Innendurchmesser von 10 mm unter einem Druck von 2900 kg/cm^2 tablettiert, um eine elliptische Tablette mit einer Höhe von 13,1 mm und einem Gewicht von ca. 1 g zu ergeben.

Alternativ dazu können Duftstoffe, die üblicherweise Flüssigkeiten darstellen, auch als den Duftstoff enthaltende Kapseln vorgelegt werden.

c. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung von Chlorbleiche im Spülgang

Der Einsatz von Chlorbleiche im Spülgang einer Waschmaschine dient der Verbesserung der Reinigungswirkung und entfaltet gleichzeitig eine zusätzliche Desinfektionswirkung.

Unter Berücksichtigung der Erwägungen in den Beispielen 1a und 1b können derartige Kerne wie folgt hergestellt werden:

1 g Chlorbleiche, z.B. reines Natriumdichlorisocyanurat, kann in einer geeigneten Presse unter einem Druck von 5.600 kg/cm² zu einer Tablette verpreßt werden.

d. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung einer Gewebekonditionierungsaktivität im Spülgang

Im vorliegenden Beispiel umfaßt der Kern mehrere Substanzen, die im Spülgang einer Waschmaschine ihre jeweiligen Wirkungen entfalten sollen. Im konkreten Fall handelt es sich um die Kombination eines Weichspülers, eines Mittels zur Verringerung des Aufbaus statischer Elektrizität im Gewebe und eines Mittels zur Verbesserung der erneuten Feuchtigkeitsaufnahme durch das Gewebe.

Eine Aufschlämmung aus 58 % Harnstoff, 18 % Dimethyldistearylammoniumchlorid (DMDSAC) (90 %), 8 % eines C₉₋₁₁-Alkohols, ethoxyliert mit 9 Mol Ethylenoxid, und 16 % Wasser wurde hergestellt. Die Aufschlämmung wurde sprühgetrocknet, um ein körniges Material mit einer Dichte von 580 g/l und der folgenden Zusammensetzung zu erhalten: 68,8 Gew.-% Harnstoff, 19,2 Gew.-% DMDSAC, 9,5 Gew.-% nicht-ionisches Tensid und 2,5 Gew.-% Wasser.

4 g der körnigen Zusammensetzung wurden mit 1 g Cellulose vermischt. Die Mischung wurde in einer Rundpresse mit einem Innendurchmesser von 25 mm und einem Druck von 80 kg/cm² tablettiert, um eine elliptische Tablette mit einer Höhe von 14 mm und einem Gewicht von 5 g zu erhalten.

Beispiel 2

Screening-Verfahren für Umhüllungsmaterialien

Wie oben ausgeführt, ist es für die vorliegende Erfindung von wesentlicher Bedeutung, daß das Material für die Umhüllung des Teilchenkerns (der Teilchenkerne), der (die) die Substanz umfaßt (umfassen), die ihre Funktion im wesentlichen im Spülgang entfaltet, eine Löslichkeit zeigt, die von der Konzentration eines spezifischen ausgewählten Ions abhängt. Auf diese Weise ist die Umhüllung im Hauptwaschgang im wesentlichen unlöslich und wird löslich

gemacht und löst sich vom Teilchen, wenn die Ionenkonzentration während der Spülgänge absinkt.

Es ist beobachtet worden, daß die Verdünnung aufgrund des Abpumpens der Waschlauge und des Einströmens von Frischwasser, das im Verlauf der verschiedenen Spülgänge auftritt, bewirkt, daß die Ionenkonzentration um das 20- bis 200-fache zwischen dem Ende des Hauptwaschganges und dem letzten Spülgang absinkt.

Auf der Grundlage dieser Beobachtung ist ein Verfahren zum Screening der Geeignetheit unterschiedlicher Polymere für ihre Verwendung als Umhüllungsmaterialien entwickelt worden, das in der Bestimmung der Löslichkeit derartiger Polymere bei zwei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen besteht, die mindestens um das 20-fache, bevorzugter um das 200-fache auseinanderliegen.

Die Werte für die Ionenkonzentration, die beim Screening der Polymere verwendet werden sollten, hängen von der Formulierung der Basiszusammensetzung der Tablette ab, in die das umhüllte Teilchen eingearbeitet werden soll.

Tatsächlich sollte der Wert für die höchste Ionenkonzentration, die für das Screening-Verfahren verwendet wird, der Konzentration des ausgewählten Ions entsprechen, die in der Waschlauge anzutreffen ist, nachdem sich das Waschmittel vollständig aufgelöst hat. Wenn erst einmal diese Konzentration bestimmt ist, sollte der niedrigere Wert für die Ionenkonzentration auf das 20- bis 200-fache unterhalb dieses höheren Wertes festgesetzt werden.

Mit diesen Angaben liegt es innerhalb des Durchschnittskönnens und -wissens eines Fachmannes auf diesem Gebiet, die Werte für die Ionenkonzentration der Testlösungen zu bestimmen, die in den unten beschriebenen Testverfahren verwendet werden sollten.

Verfahren zur Vorbereitung der Testlösung und zur Durchführung und Bewertung der Tests

Die zu untersuchenden Materialien werden in Lösemitteln gelöst, in denen sie leicht löslich sind. Die Lösungen werden auf Glasplatten verteilt und anschließend bei Raumtemperatur aufgetrocknet, bis sie ein konstantes Gewicht zeigen.

Die Glasplatten werden bei einer kontrollierten Temperatur in ein Becherglas mit Testlösung gegeben. Die Lösung wird anschließend mit einem Magnetrührer mit kontrollierter Rührgeschwindigkeit gerührt. Nach ca. 10 Minuten werden die Glasplatten aus dem Becherglas entnommen und bei Raumtemperatur zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Ergebnisse werden als Gewichtsverlust [%] ausgedrückt.

Selbstverständlich müssen die Screening-Verfahren an die Zusammensetzung des Waschmittels angepaßt werden, da diese den wesentlichen Einfluß auf das Ionenkonzentrations- bzw. pH-Profil im Waschzyklus ausübt. Ziel ist in jedem Fall die Überprüfung des Löslichkeitsgrades der entsprechenden Materialien bei unterschiedlichen Zuständen, nämlich hohe(r) bzw. niedrige(r) Ionenkonzentration bzw. pH-Wert.

Mit diesen Vorgaben liegt es für einen Fachmann auf diesem Gebiet lediglich in seinem Durchschnittskönnen, spezielle Versuchsparmeter für das Screening aufzustellen. Beispielfhaft werden im folgenden zwei Screening-Verfahren dargestellt, mit denen einige der möglichen Materialien für die Umhüllung der Teilchen getestet wurden.

Screening-Verfahren 1:

Screening-Verfahren 1 wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation der Waschlauge durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei Pufferlösungen wie folgt hergestellt:

Vorratslösung: 7,507 g Glycinpuffer (Merck 104169)
5,850 g NaCl
aufgefüllt mit Wasser auf 1000 ml

pH 8-Pufferlösung: 500 ml Vorratslösung
500 ml dest. H₂O
1,23 g 1 N NaOH

pH 10-Pufferlösung: 500 ml Vorratslösung
500 ml dest. H₂O
32,6 g 1 N NaOH.

Screening-Verfahren 2:

Screening-Verfahren 2 wurde mit der folgenden Waschmittelformulierung durchgeführt, um die Bedingungen in verschiedenen Stufen eines Waschzyklus zu simulieren.

Waschmittelformulierung:

Zunächst wurde ein sprühgetrocknetes Grundmaterial mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Tabelle 2

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gew.-%</u>
Natriumcarbonat	7,43
Natrium-LAS	40,0
Zeolith	17,70
Polymer	7,0
Natriumsulfat	9,61
Natriumsilikat	7,00
Seife	4,0
Phosphonat	1,55
Carboxymethylcellulose	1,01
Wasser und Andere	4,7

Diese sprühgetrocknete Grundzusammensetzung wurde mit den weiteren folgenden Inhaltsstoffen vermischt, um die endgültige Formulierung zu erhalten:

Tabelle 3

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gew.-%</u>
sprühgetrocknetes	
Grundmaterial	22,6
Natriumpercarbonat	20,0
Natriumcarbonat	19,58
Natriumtripolyphosphat	17,42
mikrokristalline Cellulose	6,0
Alkylsulfat	6,0
Polymer	1,50
quervernetztes Polyvinylpyrrolidon	1,80
Enzyme	1,78
TAED	1,00
Polyethylenglykol	0,18
Wasser und Andere	2,14

Screening-Verfahren 3:

Screening-Verfahren 3 wird zum Screening auf Verbindungen verwendet, deren Löslichkeit sich in Abhängigkeit von der Konzentration von Kalium-Ionen verändert. Die mit derartigen Screening-Verfahren ermittelten Verbindungen können eingesetzt werden, wenn im Hauptwaschgang - wie zuvor dargestellt - eine entsprechend hohe Konzentration an Kalium-Ionen vorliegt, die entsprechend durch Verdünnung in den Spülgängen herabgesetzt wird.

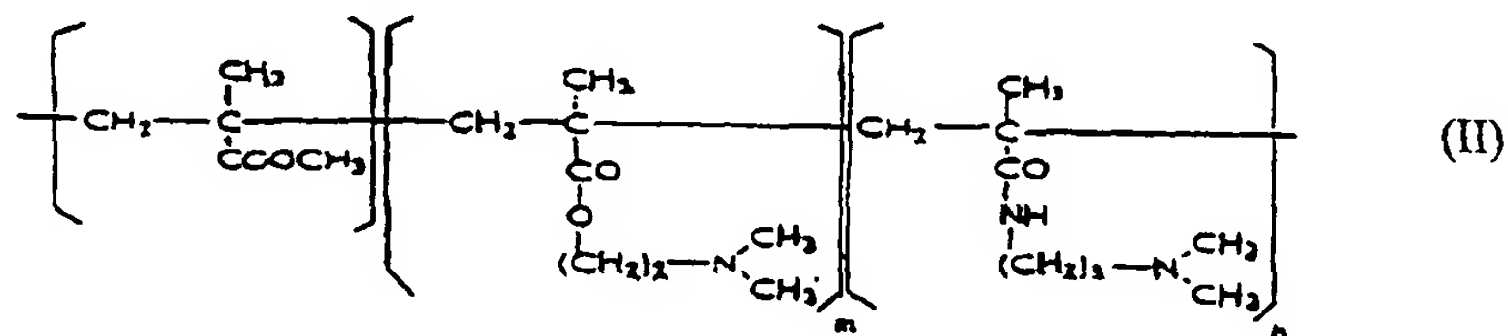
Das Screening-Verfahren 3 wurde mit der folgenden Formulierung durchgeführt, um entsprechende Bedingungen zu simulieren.

Formulierung:

Inhaltsstoff	Gew.-%
Kaliumtripolyphosphat	13,6
Kaliumbicarbonat	34,0
Kaliumsulfat	23,1
Kaliumchlorid	12,4
Kaliumcarbonat	9,7
Borsäure	2,0
Natriumperborat-Monohydrat	2,0
TAED	1,0
Paraffin	1,0
Protease	0,2

Beispiel 3Auswahl von Materialien für die Umhüllung der Teilchen

Mit den in Beispiel 2 beschriebenen Screening-Verfahren wurden verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Umhüllung der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung untersucht. Eines dieser Materialien, im folgenden „Polymer 1“, ist ein Polymer, wie es in der japanischen Patentanmeldung KOKAI 61-28440 beschrieben ist, d.h. ein Polymer der allgemeinen Formel II mit $l/(l+m+n) = 0,35$; $m/(l+m+n) = 0,45$; $l+m+n = 1500-1800$.



Die Herstellung des Polymers erfolgte in üblicher Weise durch Massopolymerisation. Die Ergebnisse der Screeningtests waren wie folgt:

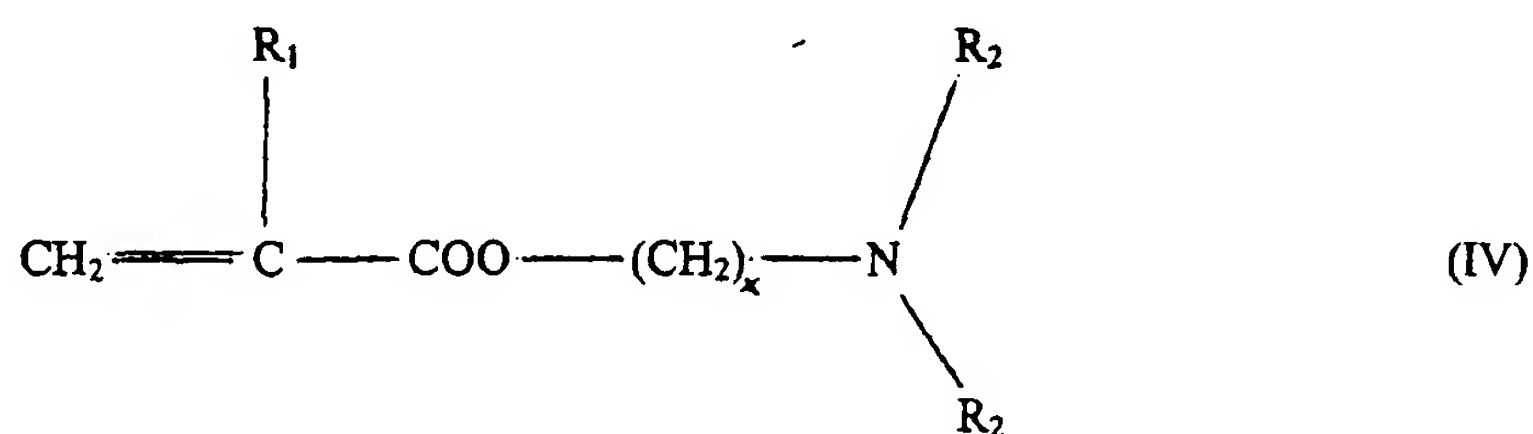
Screening-Verfahren 1:

Filme aus Polymer 1 wurden aus einer 10%igen Lösung in Isopropanol hergestellt.

pH-Wert der Pufferlösung	Gewichtsverlust bei 30° C [%]	Gewichtsverlust bei 60° C [%]
10	7-8	5-8
8	81-88	91-95

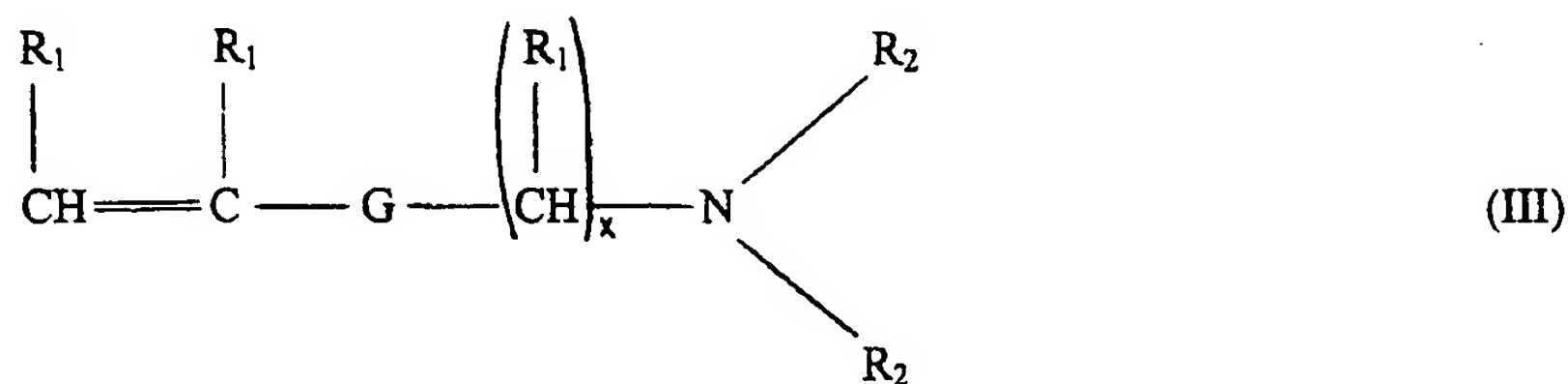
Screening-Verfahren 2 ergab ähnliche Ergebnisse.

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf dieses beispielhafte Polymer beschränkt, wobei natürlich bereits eine große Variationsmöglichkeit hinsichtlich der in den japanischen Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 genannten Polymere gegeben bzw. auf Verbindungen der Formel IV erweiterbar ist:

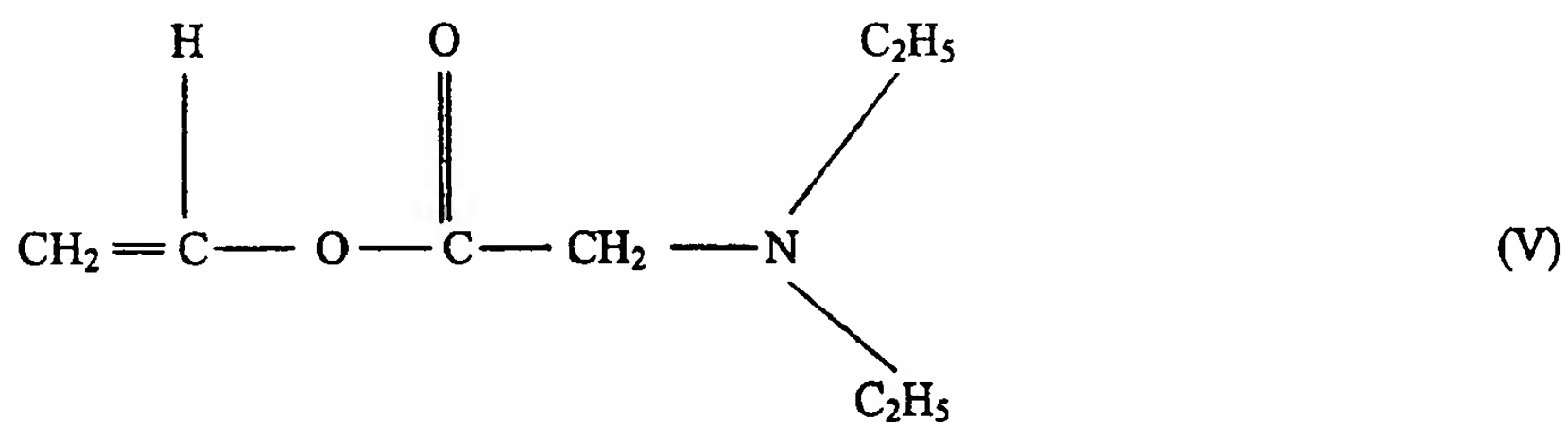


wobei R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

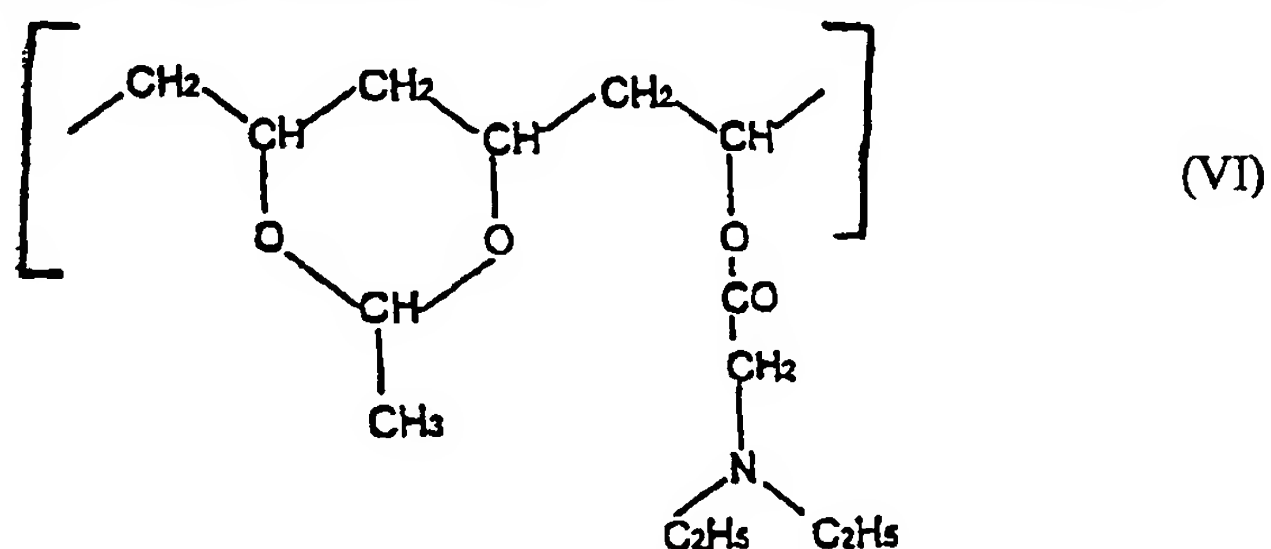
Daneben sind innerhalb der größeren Klasse von Verbindungen mit Formel III:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, beispielhaft noch Polymere mit einer Wiederholungseinheit einsetzbar, die auf einer Verbindung mit der Formel V beruhen



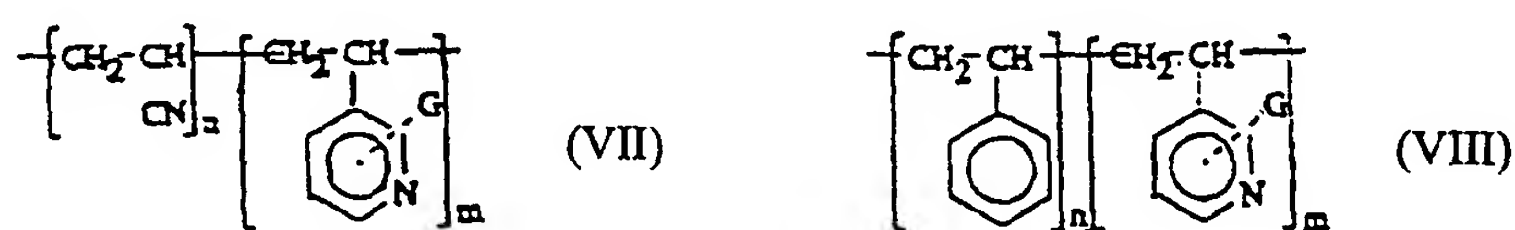
bspw. ein pH-empfindliches Polymer („Polymer 2“) mit der Wiederholungseinheit VI, das kommerziell erhältlich ist von der Firma SANKYO unter dem Markennamen AEA®,



Das oben beschriebene Screening-Verfahren 2 wurde ebenfalls mit „Polymer 2“ durchgeführt:

15 g „Polymer 2“ und 5 g Mowiol® 3-98 (Clariant) wurden in 200 ml einer Mischung aus Wasser/Ethanol/1N HCl 12:8:1 gelöst. Filme wurden gebildet und getestet, wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für "Polymer 1".

Weitere Polymere, die die gewünschten Eigenschaften zeigen, bzw. in einfacher Art und Weise so modifiziert werden können, daß sie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Polymere von Isomeren oder Derivaten von Pyridin, vorzugsweise Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril, der folgenden Formeln VII und VIII, in denen G einen Substituenten an einer beliebigen Stelle des Pyridinringes darstellt.



Ein Polymer gemäß obiger Formel VIII, nämlich Poly(4-Vinylpyridin-Styrol)-Copolymer (Scientific Polymer Products, Inc.), "Polymer 3", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 2 getestet:

10 g "Polymer 3" wurden in 230 ml Wasser/1N HCl 6,25:1 gelöst. Die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests erfolgte wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für "Polymer 1" und "Polymer 2".

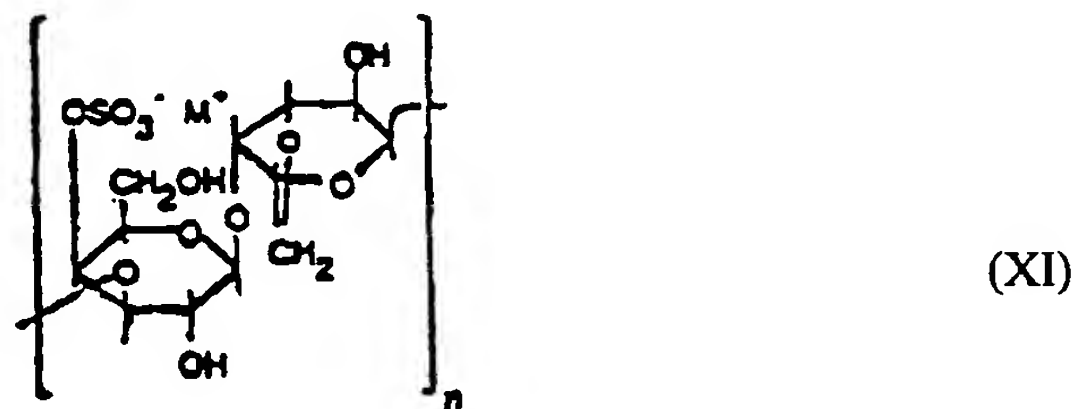
Weitere Polymere sind (z.B. statistische) Polymere, die von Chitosan abgeleitet sind, auf der Grundlage der folgenden Monomer-Einheiten IX und X



Daneben ist es auch möglich in der Umhüllung des Kernmaterials Substanzen oder Substanzgemische einzusetzen, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf eine Änderung in der Ionenkonzentration reagieren, d.h. Ionenkonzentrations-empfindliche Polymere. Hierfür kommen beispielsweise die in den Druckschriften EP 0 284 191 A2 und EP 0 284 334 A2 beschriebenen partiell hydrolysierten Polyvinylacetate (kommerziell erhältlich unter dem Markennamen Mowiol® (Clariant)) in Betracht, die in der Gegenwart von Boraten aufgrund

der Komplexbildung der Borate mit Polyolen eine entsprechende Ionenkonzentrations-Abhängigkeit zeigen. Erste erfolgreiche Tests wurden mit dem Produkt Mowiol® 56-88 durchgeführt

Ein weiteres Ionenkonzentrations-empfindliches Polymer ist das Polysaccharid κ -Carrageenan, das sich in Screening-Verfahren 3 (siehe Beispiel 2) als in seiner Löslichkeit von der Kalium-Ionen-Konzentration im umgebenden Medium abhängiges Polymer erwiesen hat. κ -Carrageenan wird dargestellt durch die folgende Formel XI:



Dieses Polymer, bezeichnet als "Polymer 4", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 3 getestet:

4 g κ -Carrageenan wurden in 96 g Wasser gelöst. 10 g Mowiol® 18-88 wurden in 90 g Wasser gelöst und beide Lösungen wurden vermischt. Die resultierende Lösung wurde für die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests verwendet, wie oben beschrieben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Konzentration Reinigungsmittel	Gewichtsverlust bei 30° C [%]	Gewichtsverlust bei 60° C [%]
4 g/l	0,5-0,3	11,0-12,0
0,02 g/l	24,5-25,0	78,0-85,0

Die obige Liste von Verbindungen, die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeignet sind, ist selbstverständlich nicht abschließend. Weitere Polymere, die ihre Löslichkeit durch Veränderung des pH-Wertes oder der Ionenkonzentration im gewünschten Bereich verändern, sind denkbar oder können entwickelt werden und fallen somit unter den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung. Darüberhinaus sind die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeigneten Substanzen nicht auf polymere Verbindungen beschränkt, obgleich solche Verbindungen hier als bevorzugte Ausführungsformen beschrieben sind.

Mit Hilfe der oben angegebenen Screening-Verfahren bzw. Screening-Verfahren, die auf die Messung einer Ionenkonzentration-Empfindlichkeit angepaßt sind, können verschiedene weitere kommerziell verfügbare oder durch einfache Modifikationen erhältliche Materialien auf ihre Eignung in der vorliegenden Erfindung untersucht werden. Die Auswahl derartiger Polymere ist bei der entsprechend klaren Zielvorgabe und den angegebenen Screening-Verfahren eine für den Durchschnittsfachmann ohne Schwierigkeiten zu lösenden Aufgabe.

Beispiel 4

Herstellung eines erfindungsgemäßen Teilchens

Die in Beispiel 1 beschriebenen unterschiedlichen Kerne wurden als Grundlage zur Herstellung von erfindungsgemäßen Teilchen verwendet. Diese Kerne wurden in einer Vorrichtung zum Aufbringen einer Filmbeschichtung, wie sie aus der pharmazeutischen Industrie bekannt ist (bspw. von den Firmen Lödige, Hüttlin, GS, Manesty und Driam), einzeln oder zu mehreren (Fig. 5) mit einer Umhüllung versehen.

In dem Fall, daß der (die) Kern(e) einen Inhaltsstoff aufweist (aufweisen), der eine gewisse Unverträglichkeit mit dem Material der Umhüllung zeigt, kann (können) der (die) Kern(e) vor Aufbringen dieser Umhüllung zunächst mit einem Schutzüberzug versehen werden. Hierfür kommen verschiedene aus dem Stand der Technik bekannte Materialien in Betracht, wie bspw. Cellulose, Cellulosederivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Derivate und Mischungen derselben. Bei Verwendung der Kerne von Beispiel 1 wurde in den Fällen 1a, 1b und 1c ein solcher Schutzüberzug verwendet, wobei hierbei eine 10 Gew.-%ige wässrige Lösung des Polyvinylalkohols Mowiol® 5-88 (Clariant) zum Einsatz kam. Im Falle von Beispiel

1a wurde der Kern mit 0,76 g einer solchen Lösung überzogen, im Falle von Beispiel 1b wurden 0,40 g derselben Lösung verwendet und im Falle von Beispiel 1c wurden 0,29 g derselben Lösung verwendet.

Die Umhüllung kann auf den (die) Kern(e) bzw. den Schutzüberzug grundsätzlich in jeder beliebigen Menge und Dicke aufgebracht werden, solange gewährleistet ist, daß die Umhüllung sich in den Spülgängen schnell genug ab- oder auflöst, damit die im Kern (in den Kernen) enthaltene(n) Substanz(en) ihre Wirkung(en) entfalten kann (können). In einer bevorzugten Ausführungsform werden auf die Kerne 1-10 Gew.-%, bevorzugt 4-8 Gew.-% des Ionenkonzentrations-empfindlichen Umhüllungsmaterials (Trockenmasse), bezogen auf die Masse des gesamten Teilchens aufgebracht.

Vorzugsweise sollten die erfindungsgemäßen Teilchen eine solche Größe aufweisen, daß sie durch die Abpumpvorgänge nach dem Hauptwaschgang bzw. den einzelnen Spülgängen nicht oder zumindest nicht in beträchtlichem Umfang aus der Waschmaschine ausgetragen werden. Hierfür ist üblicherweise eine Größe von ungefähr 1 cm größter Durchmesser ausreichend. Kleinere oder größere Abmessungen können aber selbstverständlich gewählt werden, solange die Funktionsweise insgesamt gewährleistet ist.

Für die weiteren Tests wurde als Umhüllung "Polymer 1" aus Beispiel 3 verwendet und als 10 %ige Lösung des Polymers in 0,055 N wässriger HCl aufgebracht.

Beispiel 5

Herstellung einer Tablette mit erfindungsgemäßigem Teilchen

Beispielhaft wird im folgenden die Herstellung von Tabletten mit erfindungsgemäßigem Aufbau beschrieben. Derartige Tabletten können durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe in grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Maschinen und unter Anwendung von grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Betriebsparametern hergestellt werden.

Die Zusammensetzung solcher Tabletten orientiert sich dabei an handelsüblichen Produkten. Beispielhaft werden im folgenden eine Waschmitteltablette, eine Wasserenthärtertablette und eine Waschverstärkertablette beschrieben.

Waschmitteltablette

Die Mischung der Zusammensetzung für eine Waschmitteltablette kann beispielsweise auf der Grundlage einer Waschmittelformulierung erfolgen, wie sie in Beispiel 2, Tabellen 2 und 3, dargestellt ist. Die daraus resultierende granuläre Zusammensetzung hat eine Schüttdichte von ungefähr 690 g/l und kann in einer entsprechenden Pressung unter einem Druck von 21 kg/cm² tablettiert werden, um eine Haltablette mit Vertiefung zu ergeben, mit einem Gewicht von ungefähr 20 g.

Eines der gemäß Beispiel 1 und 4 hergestellten erfindungsgemäßen Teilchen wird in die Ausnehmung der Haltablette gegeben. Anschließend wird eine fixierende Substanz, z.B. ein Kleber (bspw. Polyethylenglykol, Polyvinylether, Polyvinylalkohol, Silikat, bevorzugt geschmolzenes PEG 4000), auf die entsprechende Fläche der Haltablette und ggf. auch auf das Teilchen aufgebracht und die zweite Haltablette auf die erste Haltablette mit erfindungsgemäßem Teilchen aufgepreßt. Auf diese Weise entsteht eine Waschmitteltablette mit einem derzeit handelsüblichen Gewicht von ca. 40 g.

Wasserenthärtertablette

Folgende Inhaltsstoffe wurden vermischt:

Tabelle 4

Inhaltsstoff	Gew.-%
Natriumcarbonat	20
Trinatriumcitrat	20
Polymer	18,5
Schichtsilikat	10
Mikrokristalline Cellulose	10
Polyethylenglykol 6000	10
Phosphonat	3
Wasser	8,5

Die resultierende granuläre Zusammensetzung wird unter einem Druck von 150 kg/cm^2 tablettiert, um eine Haltablette mit Ausnehmung zu ergeben, mit einem Gewicht von etwa 8 g.

Die Komplettierung um das erfindungsgemäße Teilchen und das Zusammenfügen der Haltabletten erfolgt wie zuvor für die Waschmitteltablette beschrieben.

Waschverstärkertablette

Unter Anwendung der bekannten Technologie zur Herstellung einer zweischichtigen Tablette wird eine Waschverstärkertablette hergestellt, deren unterschiedlich schwere Schichten (26/74) eine unterschiedliche Zusammensetzung gemäß der folgenden Tabelle aufweisen:

Tabelle 5

Inhaltsstoff	1. Schicht (26 %) Gew.-%	2. Schicht (74 %) Gew.-%
Natriumpercarbonat		75,93
Zitronensäure	17,50	5,13
Mikrokristalline Cellulose	7,00	7,00
Schichtsilikat	5,00	5,00
Enzyme	5,06	
Natriumbicarbonat	9,94	1,37
TAED	50,00	
Polyethylenglykol 6000	4,00	4,00
Polyvinylpyrrolidon	1,50	1,50
Weitere		0,068

Wie in Fig. 3 dargestellt ist in der oberen Schicht eine Vertiefung ausgebildet, in die zunächst Kleber oder dergleichen und anschließend das erfindungsgemäße Teilchen gegeben wird.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen sowie den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

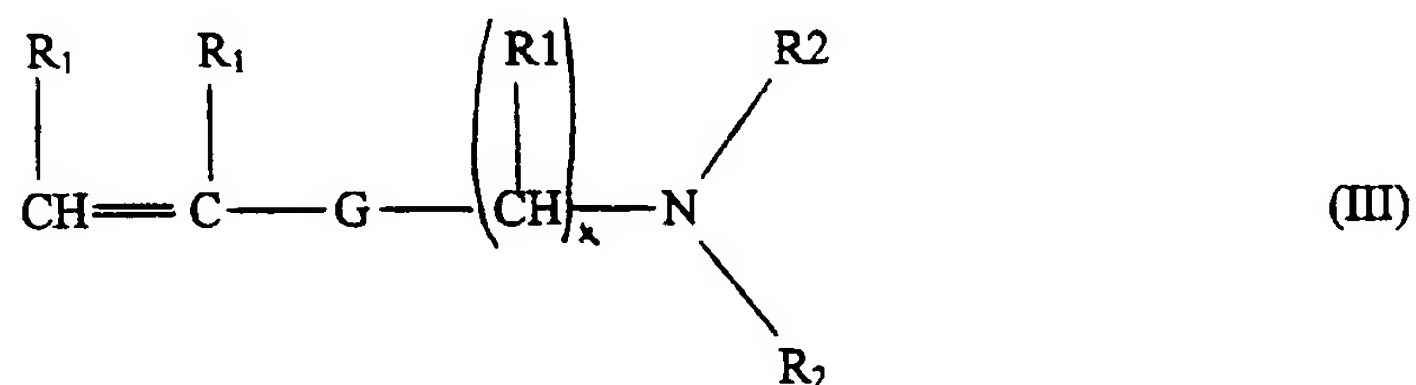
1. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Waschmaschine, gekennzeichnet durch
 - eine Basiszusammensetzung(2, 3; 2'), die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptwaschgang der Waschmaschine entfaltet, in Form einer Tablette (1; 1'); und
 - mindestens ein Teilchen (6; 6'; 6''), mit
 - mindestens einem Kern (8; 8'; 8''), der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen in den Spülgängen der Waschmaschine entfaltet, und
 - einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung (9; 9'; 9''), die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt;
- wobei das mindestens eine Teilchen (6; 6'; 6'') so in oder an der Tablette (1; 1') angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) (6; 6'; 6'') höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung (2, 3; 2') steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette (1; 1') ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6) in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung (2,3) umgebenen Hohlraum (4,5) der Tablette (1) aufgenommen ist bzw. sind, der ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen (6), das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4,5) lose angeordnet ist (sind).
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4,5) fixiert ist (sind).
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4,5) durch einen Kleber fixiert ist (sind).
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum (4, 5) im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette (1) angeordnet ist.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette (1) einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum (4, 5) aufweist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Hohlraum (4, 5) ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen (6) aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6'; 6'') in mindestens einem Hohlraum (4') der Tablette (1') aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung (2') umgeben ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum eine Vertiefung (4') in einer der Oberflächen (11') der Tablette (1') ist, in der das (die) Teilchen (6'; 6'') zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).
11. Zusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') so in dem Hohlraum oder in der Vertiefung (4') aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) (11') der Tablette (1') hervorsteht (hervorstehen).
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') parallel zu einer der Oberflächen (11'), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') sich zu der (den) Oberfläche(n) (11') nur so weit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen (6'; 6'') nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung (4') hindurchtreten kann (können).
14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') lose angeordnet ist (sind).
15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') fixiert ist (sind).
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') mit einem Kleber (10') fixiert ist (sind).
17. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiszusammensetzung (2,3;2') wenigstens eine Zusammensetzung umfaßt, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Waschmittelzusammensetzung, einer Wasserenthärterzusammensetzung und einer Waschverstärkerzusammensetzung besteht.

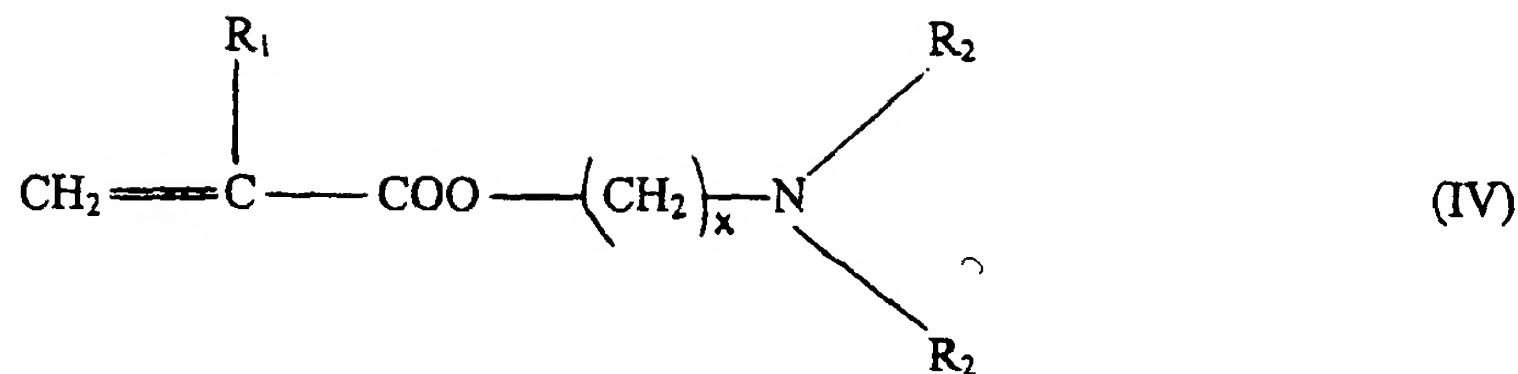
18. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung (9; 9'; 9'') wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration des spezifischen Ions am Ende des Hauptwaschganges der Waschmaschine nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration des spezifischen Ions in den Spülgängen eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie in den Spülgängen so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium der Spülgänge ermöglicht wird.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH^- -Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung bei einem pH-Wert oberhalb von 10 keine oder nur geringe Löslichkeit zeigt und bei einem pH-Wert unterhalb von 9 eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie in den Spülgängen so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium der Spülgänge ermöglicht wird.
21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.
22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.
23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

24. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.
25. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Amin ist.
26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein sekundäres oder tertiäres Amin ist.
27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III beruht:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

28. Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV beruht:



wobei R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

29. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Imin ist.
30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist.
31. Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine Pyridingruppe ist.
32. Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß basische Funktion eine Imidazolgruppe ist.
33. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.
34. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung κ-Carrageenan umfaßt.
35. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Kern(e) mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das ausgewählt ist aus

der Gruppe, die aus Duftstoffen, Weichspülern, antistatischen Mitteln, Mitteln zur Wiederherstellung der Fähigkeit der Wäsche zur Feuchtigkeitsaufnahme, milden Säuren, Bleichmitteln, Desinfektionsmitteln, Mitteln zum anhaltenden Schutz sowohl der Wäsche als auch der die Wäsche tragenden Person vor Insekten und Milben, Mitteln zur verbesserten Entfernung von Fettverschmutzungen, Mitteln zum Ausrüsten mit Knitterschutz, optischen Aufhellern, Bügelhilfsmitteln, Mitteln zur Hemmung der Farbstoffübertragung und Enzymen besteht.

36. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8;8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8'') in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.
37. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8;8') bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8'') in einer festen Form vorliegt.
38. Verfahren zur Durchführung eines Waschzyklus in einer Waschmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37 zu einem geeigneten Zeitpunkt während des Vorwaschgang oder Hauptwaschgang zum in der Waschmaschine befindlichen Medium zugegeben wird.
39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß, für den Fall, daß die Basiszusammensetzung in Form der Tablette nicht in der Lage ist, nach ihrer Auflösung im Medium bis zum Ende des Hauptwaschgang eine Konzentration des spezifischen Ions im Medium zur Verfügung zu stellen, die ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung und eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern, diese ausreichende Konzentration des spezifischen Ions durch die Zugabe einer weiteren Zusammensetzung, wie beispielsweise eine Waschmittelzusammensetzung, zum Medium des Hauptwaschgang zu einem geeigneten Zeitpunkt bereitgestellt wird.

1 / 2

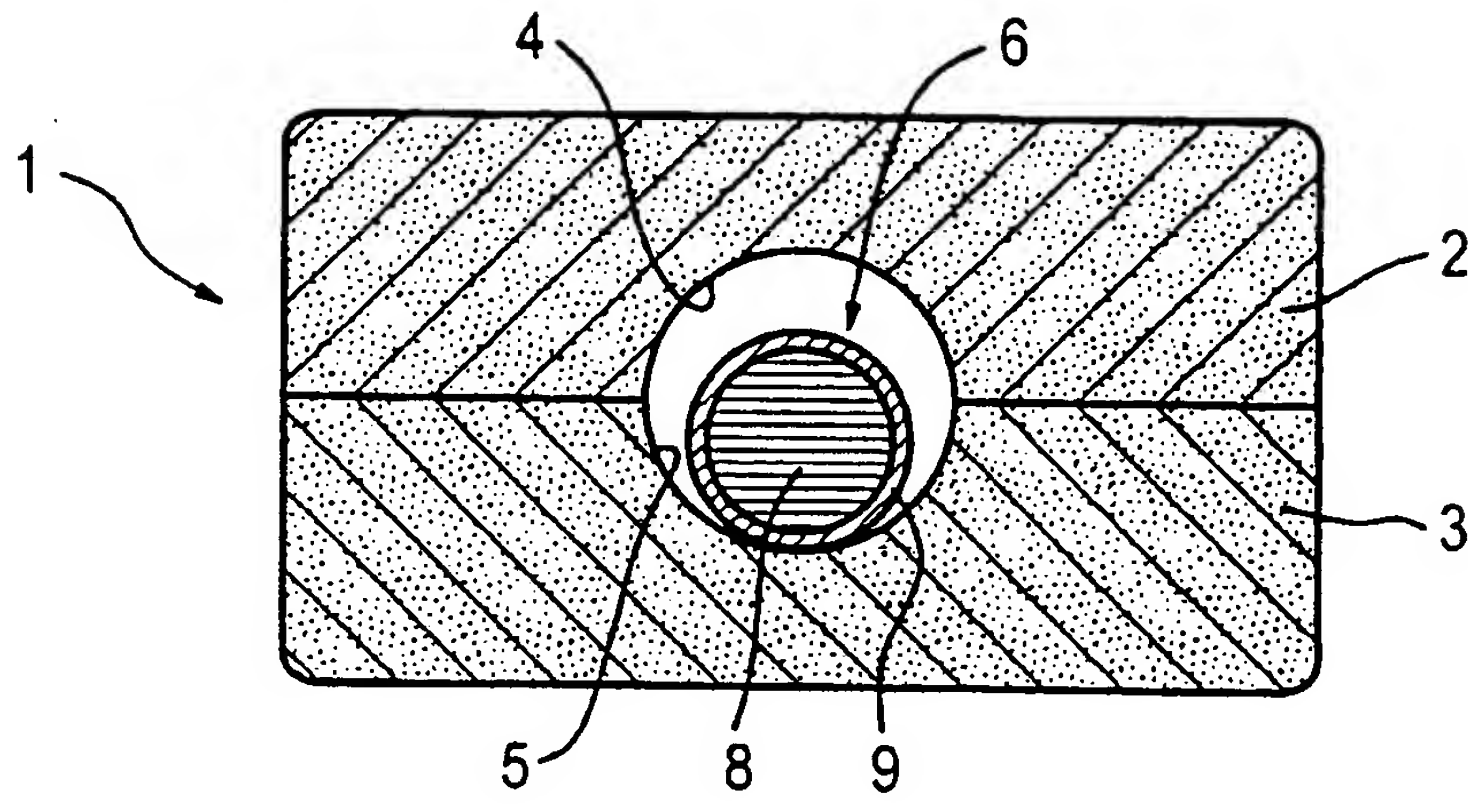


Fig. 1

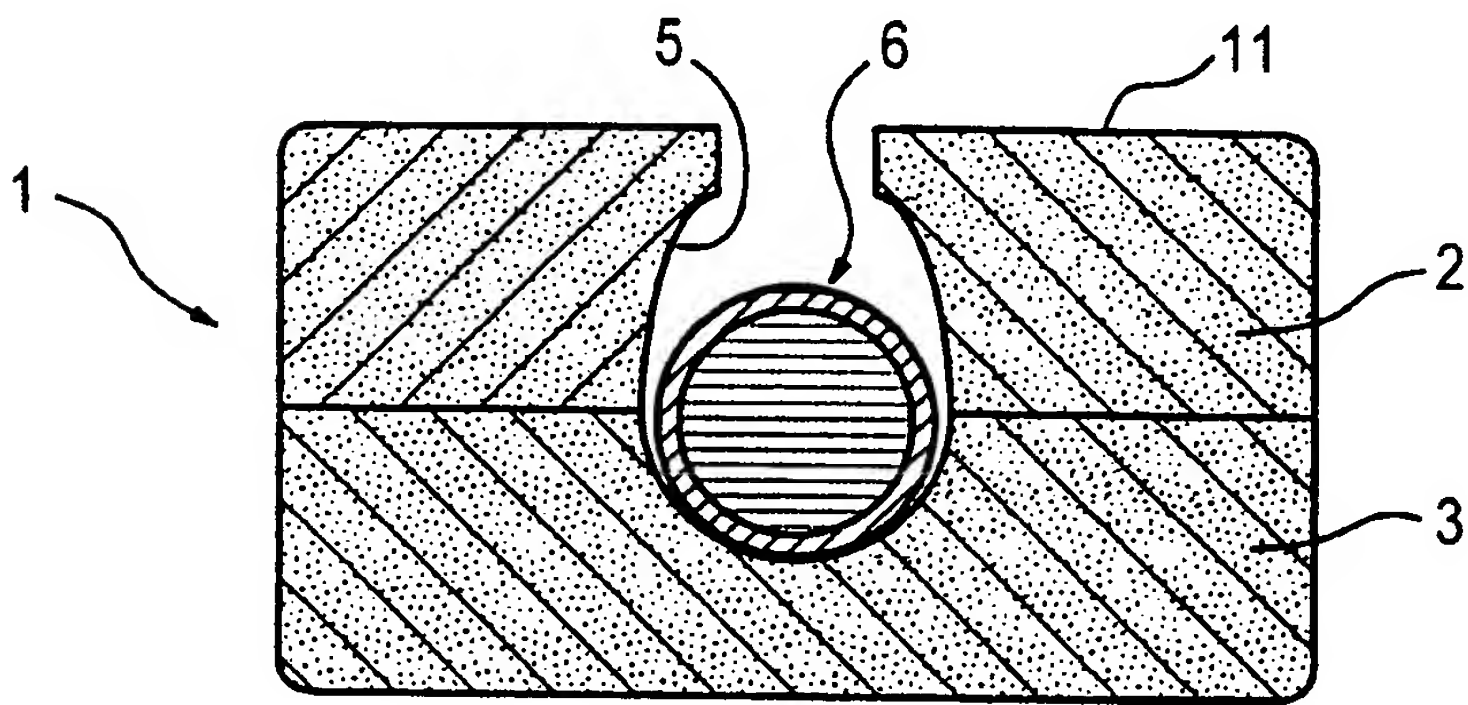


Fig. 2

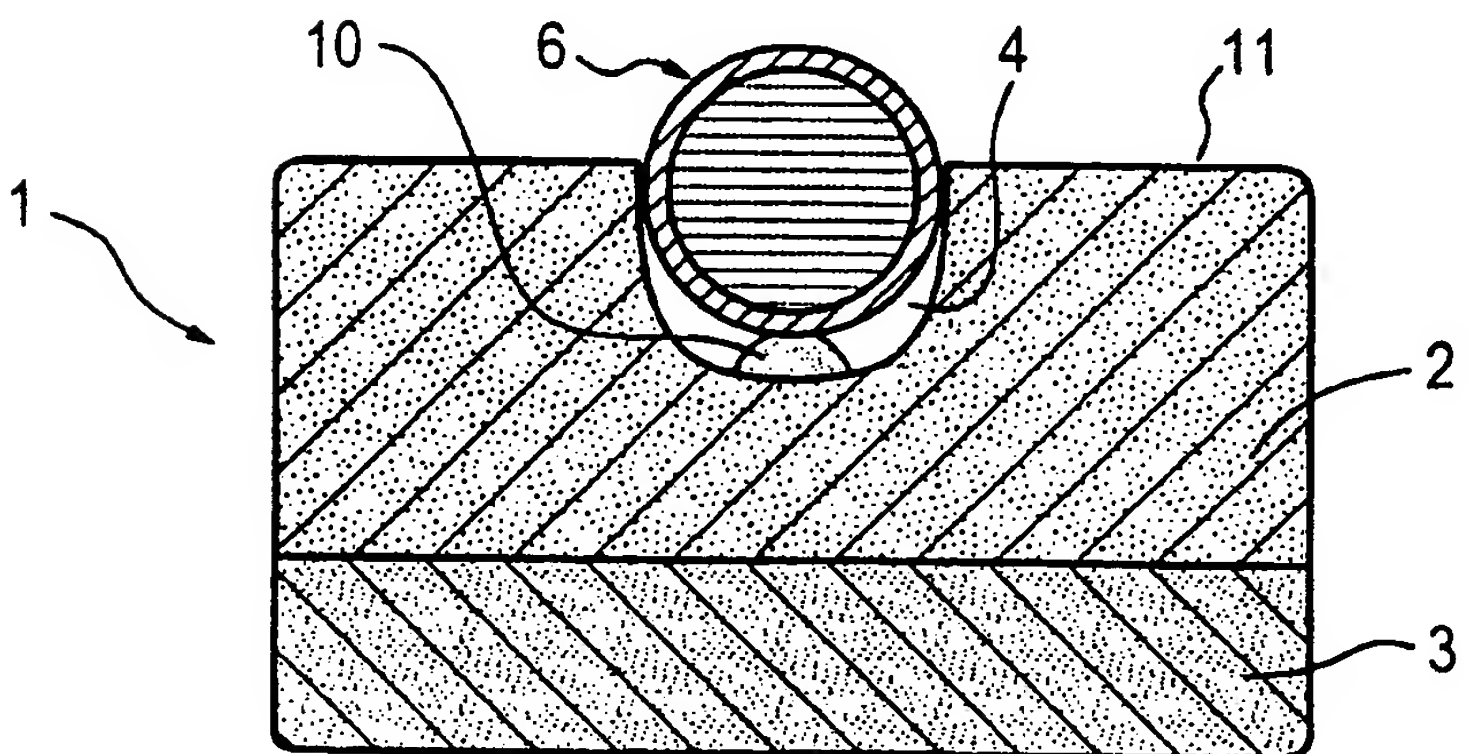


Fig. 3

2 / 2

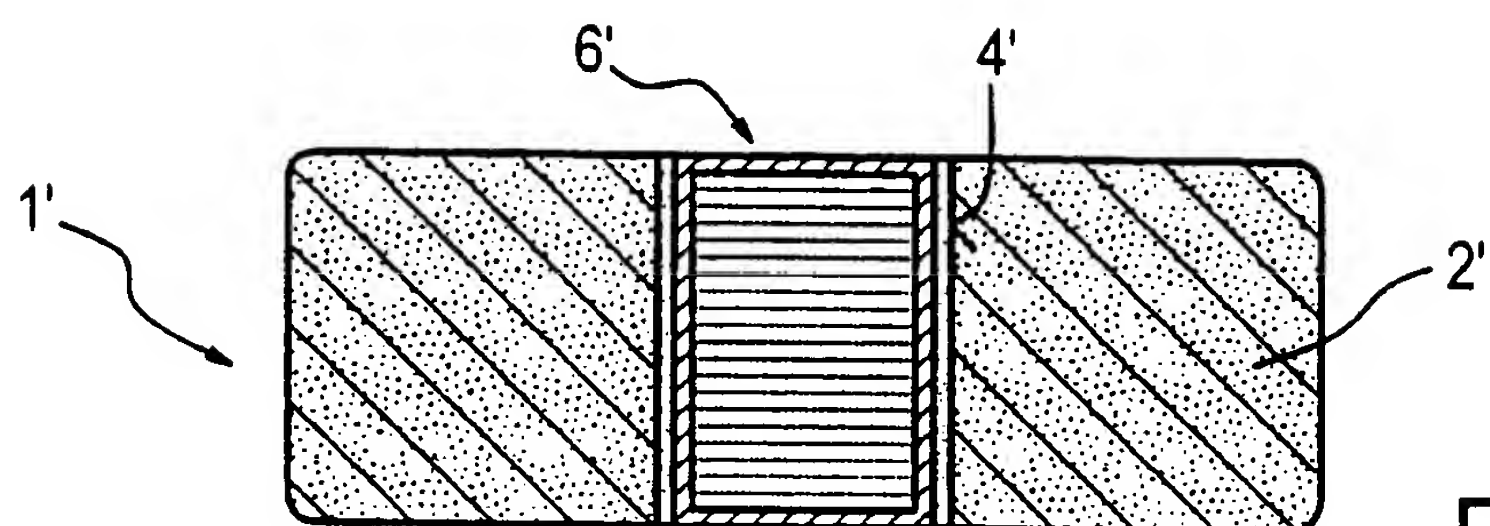


Fig. 4a

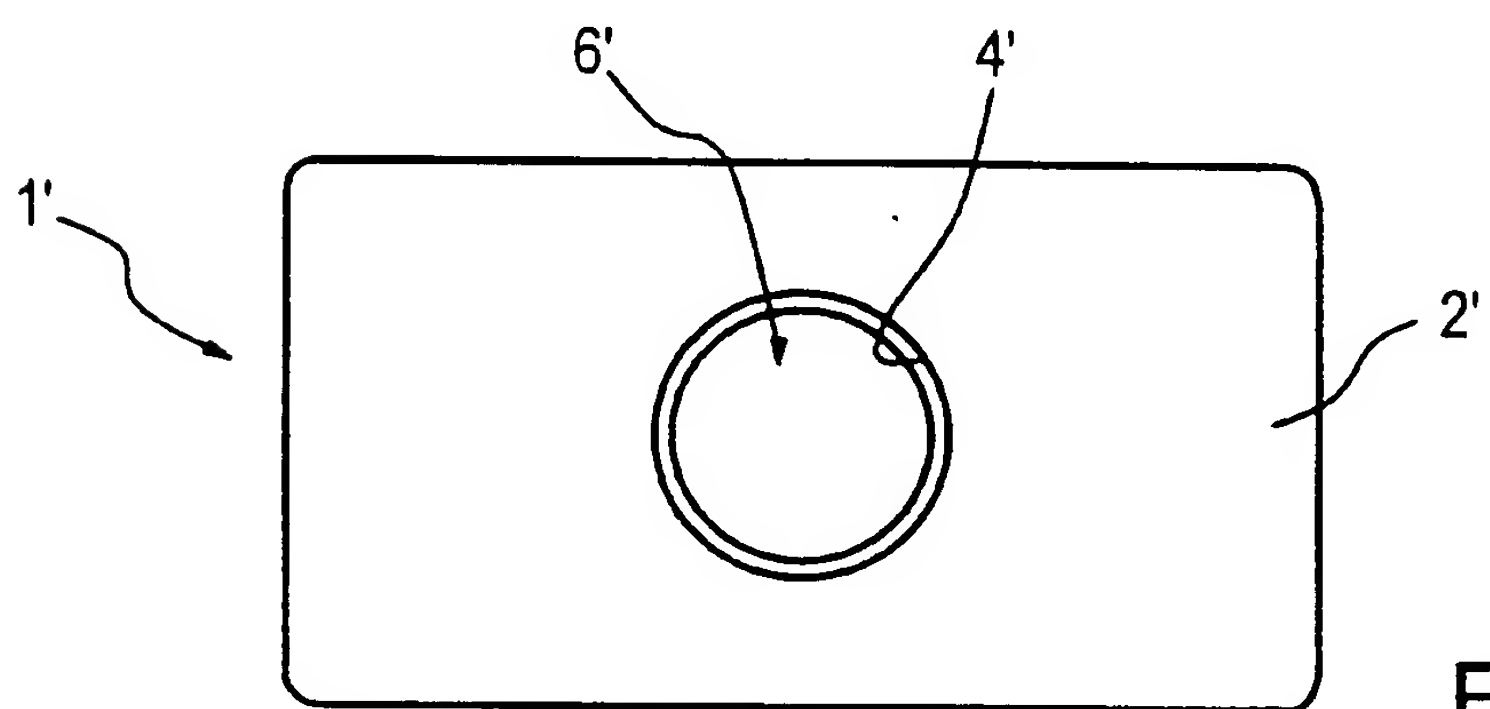


Fig. 4b

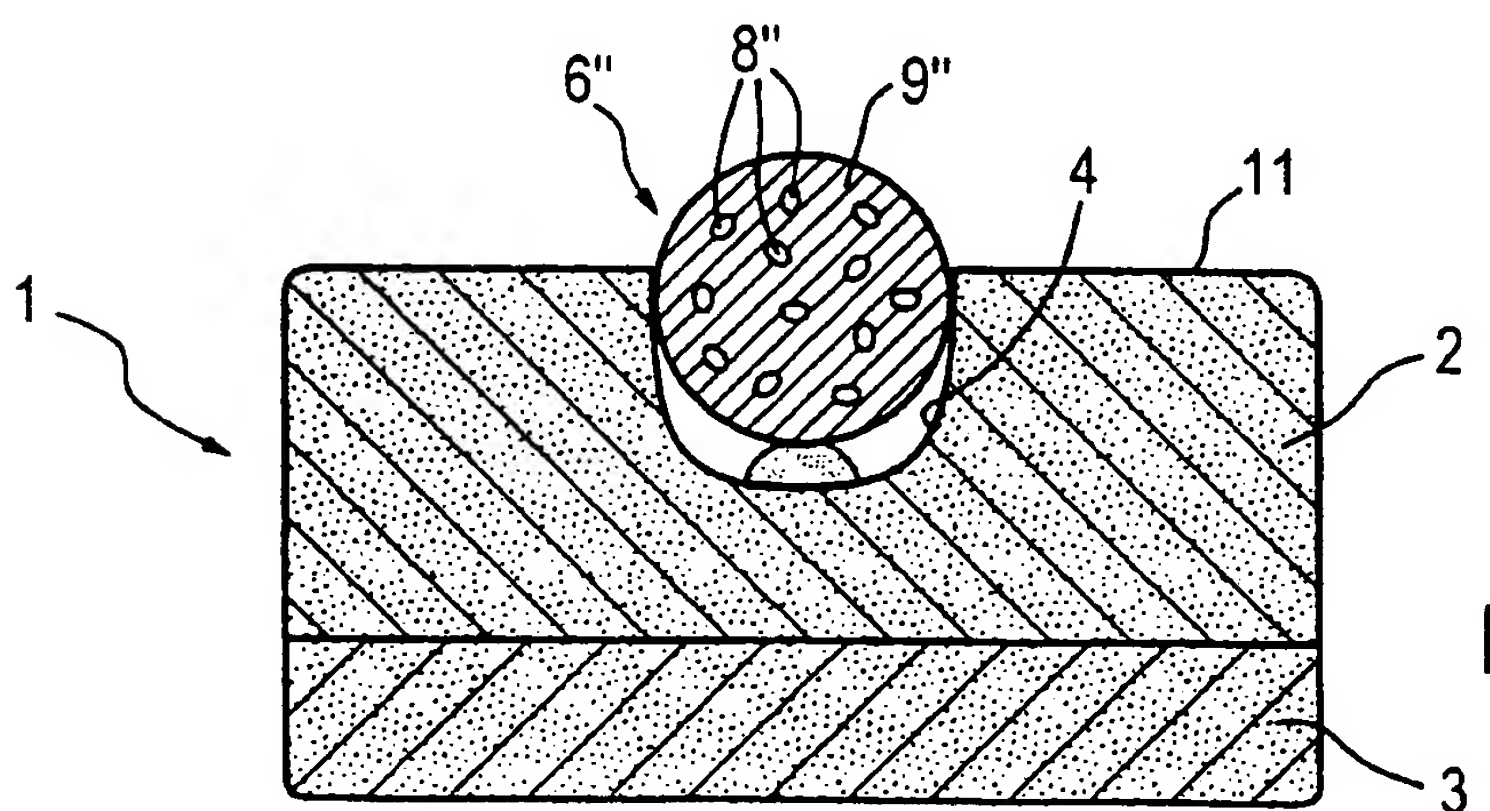


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/05264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 481 547 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 22 April 1992 (1992-04-22) cited in the application ---	1
A	WO 92 20774 A (ECOLAB INC) 26 November 1992 (1992-11-26) page 5, line 13 - page 8, line 15 page 26, line 30 - page 29, line 12 figures 1-6 ---	1, 4, 6
A	EP 0 361 677 A (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 4 April 1990 (1990-04-04) page 2, line 45 - line 54 abstract examples --- -/--	1, 27, 28

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 1999

Date of mailing of the international search report

27/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05264

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 182 (C-356), 25 June 1986 (1986-06-25) & JP 61 028441 A (LION CORP), 8 February 1986 (1986-02-08) cited in the application abstract ---	1, 27, 28
A	EP 0 284 334 A (CLOROX CO) 28 September 1988 (1988-09-28) cited in the application page 3, line 20 -page 5, line 33 ---	1, 38
A	DE 20 07 413 A (RAION YUSHI KABUSHIKI KAISHA) 20 August 1970 (1970-08-20) cited in the application figures 1-11 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05264

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0481547 A	22-04-1992	US 5133892 A CA 2053399 A	28-07-1992 18-04-1992
WO 9220774 A	26-11-1992	AT 121128 T AU 661491 B AU 2007592 A CA 2107356 A DE 69202055 D DE 69202055 T DK 585363 T EP 0585363 A ES 2073302 T JP 7500850 T MX 9202256 A NZ 242700 A	15-04-1995 27-07-1995 30-12-1992 15-11-1992 18-05-1995 24-08-1995 04-09-1995 09-03-1994 01-08-1995 26-01-1995 01-08-1993 28-03-1995
EP 361677 A	04-04-1990	AU 637323 B AU 4022289 A AU 637577 B AU 4022689 A AU 634719 B AU 4022789 A CA 1336694 A CA 1339108 A DE 68910925 D DE 68910925 T DE 68919942 D DE 68919942 T DE 68921266 D DE 68921266 T DK 2796 A DK 171065 B DK 171073 B DK 171054 B EP 0356239 A EP 0356240 A EP 0626445 A FI 893957 A,B, FI 893958 A FI 893959 A,B, GR 3015411 T JP 2102298 A JP 2639844 B JP 2111718 A JP 2824786 B JP 2150280 A NO 175601 B NO 176278 B NO 176248 B US 5460817 A US 5744152 A US 5035900 A US 5324445 A US 5492646 A	27-05-1993 08-03-1990 03-06-1993 01-03-1990 04-03-1993 01-03-1990 15-08-1995 29-07-1997 05-01-1994 23-02-1995 26-01-1995 27-07-1995 30-03-1995 22-06-1995 12-01-1996 13-05-1996 28-05-1996 06-05-1996 28-02-1990 28-02-1990 30-11-1994 25-02-1990 25-02-1990 25-02-1990 30-06-1995 13-04-1990 13-08-1997 24-04-1990 18-11-1998 08-06-1990 25-07-1994 28-11-1994 21-11-1994 24-10-1995 28-04-1998 30-07-1991 28-06-1994 20-02-1996
JP 61028441 A	08-02-1986	NONE	
EP 0284334 A	28-09-1988	US 4801636 A	31-01-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05264

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0284334 A		JP 63264646 A	01-11-1988
		US 4972017 A	20-11-1990

DE 2007413 A	20-08-1970	DE 2065153 A	19-10-1972
		FR 2035622 A	18-12-1970
		GB 1307387 A	21-02-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05264

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D17/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 481 547 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22. April 1992 (1992-04-22) in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	WO 92 20774 A (ECOLAB INC) 26. November 1992 (1992-11-26) Seite 5, Zeile 13 -Seite 8, Zeile 15 Seite 26, Zeile 30 -Seite 29, Zeile 12 Abbildungen 1-6 ---	1,4,6
A	EP 0 361 677 A (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 4. April 1990 (1990-04-04) Seite 2, Zeile 45 - Zeile 54 Zusammenfassung Beispiele --- -/-	1,27,28
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Dezember 1999		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 27/12/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ketterer, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05264

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 182 (C-356), 25. Juni 1986 (1986-06-25) & JP 61 028441 A (LION CORP), 8. Februar 1986 (1986-02-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1, 27, 28
A	EP 0 284 334 A (CLOROX CO) 28. September 1988 (1988-09-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 20 -Seite 5, Zeile 33 ---	1, 38
A	DE 20 07 413 A (RAION YUSHI KABUSHIKI KAISHA) 20. August 1970 (1970-08-20) in der Anmeldung erwähnt Abbildungen 1-11 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05264

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0481547 A	22-04-1992	US 5133892 A	28-07-1992
		CA 2053399 A	18-04-1992
WO 9220774 A	26-11-1992	AT 121128 T	15-04-1995
		AU 661491 B	27-07-1995
		AU 2007592 A	30-12-1992
		CA 2107356 A	15-11-1992
		DE 69202055 D	18-05-1995
		DE 69202055 T	24-08-1995
		DK 585363 T	04-09-1995
		EP 0585363 A	09-03-1994
		ES 2073302 T	01-08-1995
		JP 7500850 T	26-01-1995
		MX 9202256 A	01-08-1993
		NZ 242700 A	28-03-1995
EP 361677 A	04-04-1990	AU 637323 B	27-05-1993
		AU 4022289 A	08-03-1990
		AU 637577 B	03-06-1993
		AU 4022689 A	01-03-1990
		AU 634719 B	04-03-1993
		AU 4022789 A	01-03-1990
		CA 1336694 A	15-08-1995
		CA 1339108 A	29-07-1997
		DE 68910925 D	05-01-1994
		DE 68910925 T	23-02-1995
		DE 68919942 D	26-01-1995
		DE 68919942 T	27-07-1995
		DE 68921266 D	30-03-1995
		DE 68921266 T	22-06-1995
		DK 2796 A	12-01-1996
		DK 171065 B	13-05-1996
		DK 171073 B	28-05-1996
		DK 171054 B	06-05-1996
		EP 0356239 A	28-02-1990
		EP 0356240 A	28-02-1990
		EP 0626445 A	30-11-1994
		FI 893957 A, B,	25-02-1990
		FI 893958 A	25-02-1990
		FI 893959 A, B,	25-02-1990
		GR 3015411 T	30-06-1995
		JP 2102298 A	13-04-1990
		JP 2639844 B	13-08-1997
		JP 2111718 A	24-04-1990
		JP 2824786 B	18-11-1998
		JP 2150280 A	08-06-1990
		NO 175601 B	25-07-1994
		NO 176278 B	28-11-1994
		NO 176248 B	21-11-1994
		US 5460817 A	24-10-1995
		US 5744152 A	28-04-1998
		US 5035900 A	30-07-1991
		US 5324445 A	28-06-1994
		US 5492646 A	20-02-1996
JP 61028441 A	08-02-1986	KEINE	
EP 0284334 A	28-09-1988	US 4801636 A	31-01-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05264

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0284334 A		JP 63264646 A	01-11-1988
		US 4972017 A	20-11-1990
DE 2007413 A	20-08-1970	DE 2065153 A	19-10-1972
		FR 2035622 A	18-12-1970
		GB 1307387 A	21-02-1973